

SÉRIE A, N° 1581

N° D'ORDRE :

2447

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. R. SUTRA

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE L'AMIDON

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **9 JUIL** 1935, devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN.	Président.
EUGÈNE AUBEL	} Examineurs.
FRANCIS PERRIN.	

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1935

SÉRIE A, N° 1581

N° D'ORDRE :

2447

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. R. SUTRA

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DE L'AMIDON.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1935, devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN. . . . *Président.*

EUGÈNE AUBEL }
FRANCIS PERRIN. . . . } *Examineurs.*

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires...</i>	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	G. BRUHAT.....	Physique.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	E. DARMOIS.....	Physique.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	A. GUILLIERMOND..	T Botanique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. VESSIOT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	Foch.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	P. JOB.....	Chimie générale.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie	PRENANT.....	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY...		Pétrographie.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	COMBES.....	Botanique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
			HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
			LAUGHER.....	Physiologie générale.
			TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
			M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
			G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
			CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
			GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	T Théories chimiques.
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques Générales.



Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

Le présent travail a été exécuté à l'Institut de Biologie physico-chimique (Fondation Edmond de Rothschild) dans le laboratoire de Chimie Générale, sous la direction de M. le Professeur Georges Urbain. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici tous mes remerciements et ma reconnaissance pour ses conseils et ses critiques si judicieuses, sur un sujet particulièrement controversé.

J'ai bénéficié à l'Institut de Biologie physico-chimique des larges moyens matériels dont il dispose ; je tiens à en remercier M. Jean Perrin, Membre de l'Institut, M. André Mayer, Professeur au Collège de France et M. Pierre Girard, administrateur de l'Institut de Biologie physico-chimique.

J'exprime aussi ma reconnaissance à MM. les Professeurs Eugène Aubel et Francis Perrin qui ont accepté de faire partie du jury.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage de profonde gratitude
et d'affection respectueuse.*



INTRODUCTION

L'AMIDON est l'un des produits du règne végétal les plus répandus ; par son importance, tant au point de vue scientifique et théorique qu'au point de vue économique et industriel, l'amidon a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux ⁽¹⁾ qui intéressent plusieurs disciplines : en physiologie végétale l'amidon est le principal produit de la photosynthèse chlorophyllienne, une substance qui évolue dans les différentes parties de la plante et forme la matière de réserve nécessaire au développement du futur végétal ; le physico-chimiste étudie l'amidon comme l'un des plus importants colloïdes organiques naturels et le chimiste tente d'établir la structure complexe de cet holoside par l'étude de ses produits de dégradation.

Malgré l'effort réalisé, l'étude de l'amidon est à peine ébauchée et l'interprétation des faits expérimentaux donne lieu aux controverses les plus diverses.

Les divergences qui subsistent entre les différentes hypothèses émises sur la constitution chimique de cette substance ont principalement leur origine, en dehors des faits expérimentaux qui sont parfois contestés, dans la nomenclature arbitraire des dérivés de l'amidon et des produits obtenus par divers traitements de l'empois d'amidon.

Ce sera l'un des buts de ce mémoire de préciser les nombreux termes employés dans la chimie de l'amidon ; car, souvent le

⁽¹⁾ Actuellement le nombre de mémoires publiés sur la question est environ de 4.000 ; la partie bibliographique du traité de R. P. Walton ⁽¹⁾ comprend 3.485 références jusqu'à 1.926.

même nom est attribué à des substances différentes et des noms différents à des produits du même type ⁽¹⁾.

Aussi la lecture des mémoires parus sur l'amidon est extrêmement confuse et M. Schoen (2) a écrit très justement :

« ... L'étude de l'amidon est loin d'être achevée. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à jeter un coup d'œil sur les mémoires les plus récents. Tous les auteurs sont d'accord sur ce point. C'est même le seul point sur lequel on soit d'accord dans cette partie la plus controversée de la chimie biologique.

Tout le reste est matière à discussion. On discute l'origine de l'amidon, on discute sa constitution et sa structure, et l'on ne peut se mettre d'accord sur la façon dont il se désagrège sous l'influence de l'action des divers agents d'hydrolyse. Et chose bien plus grave encore, on se demande toujours si l'amidon constitue une substance chimique. »

Cette dernière phrase mérite un commentaire ; l'expérience montre que l'amidon, dont la formule globale est $(C^6H^{10}O^5)^n$, est toujours accompagnée de produits minéraux constitués principalement par des phosphates alcalins et alcalino-terreux.

Cette présence des phosphates est vraisemblablement due à un phénomène d'adsorption (2). L'hypothèse d'une combinaison chimique entre l'acide phosphorique et la matière amyliacée pour former un acide bibasique ne peut être retenue ; car, une molécule-gramme d'une telle combinaison, exige 50 kilogrammes de matière amyliacée pour une molécule d'acide phosphorique (98 gr.), de plus l'analyse montre que la proportion d'acide est variable. Comme les rapports entre les différents constituants ne sont pas simples et sont variables, il n'existe aucune preuve expérimentale d'une espèce définie de ce genre (2).

Ces électrolytes dont la proportion est de l'ordre de 0,3 % ne jouent pratiquement aucun rôle au point de vue des propriétés chimiques de l'amidon naturel ; ils ont une importance notable dans l'étude de la viscosité ou de la rigidité des empois d'amidon ;

(1) Dans le cas de l'amidon l'expression *produits du même type* est meilleure que celle de *produits identiques* ; en effet, à l'exception du maltose et du glucose, les substances préparées à partir de l'amidon sont toutes de nature colloïdale : il est extrêmement difficile d'identifier deux colloïdes qui peuvent posséder un certain nombre de caractères communs et différer par une grandeur physique quelconque.

ils peuvent également, au point de vue catalytique, favoriser certaines réactions comme, par exemple, la dégradation diastasique.

On peut alors envisager les substances accompagnant l'amidon comme des impuretés, et étudier la partie glucidique de l'amidon, c'est-à-dire *toutes les réactions qui font intervenir l'élément glucosidique* $C^6H^{10}O^5$.

Une question préjudicielle se pose immédiatement : la matière amyliacée qui constitue la partie fondamentale de l'amidon est-elle elle-même homogène ?

C'est là, un point que discutent encore chimistes et biologistes ; cela vient en partie de l'absence d'une bonne définition chimique de l'amidon.

Si pour le biologiste l'amidon est une substance bien caractérisée par sa structure particulière observée au microscope et aisément identifiable, le chimiste doit se contenter d'un certain nombre de caractères qualitatifs : coloration bleue de l'empois en présence d'iode, insolubilité dans l'eau froide et gonflement dans l'eau chaude, maltose par hydrolyse diastasique, glucose par hydrolyse acide, formation de dextrines comme termes intermédiaires au cours de l'hydrolyse diastasique ou acide.

En dehors de sa morphologie tout à fait spéciale, les caractères vraiment spécifiques de l'amidon sont la formation de maltose d'une part, et la formation d'empois d'autre part.

Les dextrines, jusqu'à présent, n'ont fourni aucun renseignement précis sur la constitution de l'amidon ; on les distingue d'une manière qualitative, soit par leur plus ou moins grande solubilité, soit par la coloration qu'elles fournissent avec l'iode. Ce sont ces substances qui sont à la base des colles d'amidon et qui existent, en forte proportion, dans le pain.

Il n'y a pas de dérivés vraiment bien définis de l'amidon et les esters, qui ont été préparés, résultent dans une certaine mesure d'un amidon partiellement dégradé ou déformé. En revenant en arrière, par saponification, on retrouve une partie des propriétés de l'amidon initial ; mais, on n'a jamais retrouvé complètement les caractères qui sont propres à l'amidon naturel.

En résumé, *il n'y a pas de chimie proprement dite de l'amidon, mais une chimie de ses produits de dégradation.*

Dans ces conditions il est naturel que l'on discute l'homogénéité ou l'hétérogénéité chimique de l'amidon.

L'un des points, qui a le plus contribué à accréditer la doctrine de l'hétérogénéité, est la résistance plus ou moins grande aux agents chimiques et biologiques de l'enveloppe du grain d'amidon : l'expérience montre qu'au cours du gonflement de l'amidon la partie interne, seule, réagit. On a voulu voir ainsi dans l'enveloppe et son contenu deux parties chimiquement distinctes, alors qu'il suffisait d'admettre que ces substances sont de texture différente (3).

Enfin, l'amylopectine et l'amylose, produits extraits à partir de l'empois, ont été assimilées : la première à l'enveloppe et la seconde à la substance interne du grain.

Ces constituants supposés n'ont aucun rapport avec ceux que L. Maquenne et E. Roux ont désignés sous les mêmes noms et prévus théoriquement ; les auteurs qui ont effectué ces préparations ne se sont pas aperçus de cette confusion (1).

De plus, suivant le mode de préparation, la proportion d'amylopectine varie de 20 à 87 % ; si l'on assimile l'amylopectine à la substance enveloppe, on voit que la teneur de celle-ci dans le grain d'amidon peut avoir la valeur que l'on veut suivant la méthode employée ; or, la méthode de Beijerinck au tanin montre que la proportion de substance enveloppe est de l'ordre de 5 % du poids total du grain (2).

Cette simple observation indique incontestablement que la substance isolée sous le nom d'amylopectine n'a aucun rapport nécessaire avec celle qui constitue l'enveloppe du grain.

Pour prouver l'hétérogénéité de l'amidon, H. Pringsheim a cru montrer que l'amylose est un polymère d'une dihexosane et l'amylopectine un polymère d'une trihexosane. Cette théorie sera discutée au cours du premier chapitre.

Quant à l'hypothèse de L. Maquenne et E. Roux, elle a été vivement combattue par J. Effront (5) et M. Schœn (2).

Tout travailleur de l'amidon doit donc choisir relativement aux produits désignés sous les noms d'amylopectine et d'amylose entre les trois alternatives suivantes :

1^o Considérer l'amylopectine et l'amylose comme des constituants de l'amidon.

(1) Voir à ce sujet le mémoire de J. Effront (4) qui est l'une des contributions les plus importantes sur la constitution de l'amidon.

2° Envisager l'amylopectine comme résultant d'une transformation de structure physique et l'amylose d'une dégradation de l'amidon au cours de la préparation de ces substances.

3° Se basant sur certaines propriétés chimiques communes de l'amidon et de l'amylopectine, définir l'amylopectine comme la substance de base de l'amidon et l'amylose comme un produit de dégradation.

Cette dernière hypothèse est proposée par W. Reich et A. Damanski (5 et 6) pour expliquer un ensemble de caractères chimiques communs à l'amidon naturel et à l'amylopectine ; toutefois, cette manière de voir, en ce qui concerne l'amylopectine, n'est pas conforme aux faits expérimentaux apportés par J. Effront. En effet, celui-ci a montré que ni l'amylopectine, ni l'amylose existaient initialement dans le grain d'amidon et que, en particulier, l'amylopectine devait être considéré comme résultant d'un changement de structure physique de l'amidon. Cette réserve faite, les expériences de W. Reich et A. Damanski ne sont plus en contradiction avec la deuxième conception qui est celle de ce mémoire.

C'est uniquement en considérant l'amylopectine et l'amylose comme des produits de transformation de l'amidon que l'on peut éviter bien des divergences, et former un ensemble cohérent qui permet de fixer un point de départ aux recherches sur l'amidon.

C'est pourquoi (chapitre I) j'ai tenu à préciser nettement mon opinion sur l'amylopectine et l'amylose en tant que constituants supposés de l'amidon.

Ce point de vue étant exposé, justifie les expériences de dégradation que j'ai effectué à partir de l'amidon de maïs ou de la fécule de pommes de terre.

Enfin, dans le dernier chapitre, rassemblant les faits expérimentaux connus de la dégradation de l'amidon et mes propres expériences, j'ai donné une idée de la manière dont on peut se représenter la partie glucidique de l'amidon.

Le présent travail a été divisé de la manière suivante :

Chapitre I : Homogénéité chimique de l'amidon.

Chapitre II : Action de l'anhydride acétique sur l'amidon naturel en présence d'une proportion variable d'acide acétique (acétolyse).

Chapitre III : Dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol, de l'acide phosphorique et de l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique.

Chapitre IV : Essai sur la constitution de la partie glucidique de l'amidon.

Résumé.

Ces recherches ont été sommairement exposées dans diverses notes parues aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (7 à 10).

Le développement du sujet a entraîné diverses modifications d'exposé depuis la parution de la première note (1932) ; celles-ci s'expliquent aisément étant donnés la difficulté de la question et les travaux parus depuis cette date.

J'ai également publié aux *Actualités scientifiques et industrielles* une mise au point sur la constitution de l'amidon (11) ; dans ce fascicule, j'ai traité plus particulièrement le côté historique de la constitution du grain d'amidon et développé les différentes hypothèses interprétant la présence constante des matières minérales dans cet holoside.

CHAPITRE PREMIER

HOMOGÉNÉITÉ CHIMIQUE DE L'AMIDON

Pour faciliter la lecture de ce chapitre, je le diviserai en deux parties ; dans la première, j'exposerai l'hypothèse de L. Maquenne et E. Roux en montrant, sommairement, comment ces auteurs sont arrivés à proposer leur théorie.

J'indiquerai succinctement les séparations d'amylopectine et d'amylose à partir de l'empois, et l'identification, faite à tort, entre les produits obtenus et ceux définis théoriquement par L. Maquenne et E. Roux.

Si l'amylopectine et l'amylose ne préexistent dans l'amidon, leur étude doit être entreprise du point de vue chimique pour observer si ces substances sont de constitution chimique différente ou si les différences constatées ne sont pas dues simplement à une dégradation plus poussée d'un des produits par rapport à l'autre. Ainsi l'amylose ou le type de produits définis sous ce nom est soluble dans l'eau, tandis que l'amylopectine ne l'est pas ; comme il est possible de passer du type amylopectine au type amylose et que l'inverse ne se peut pas, il est possible d'admettre une dégradation de l'amidon plus poussée dans le cas de l'amylose.

L'étude de l'amylopectine et de l'amylose a été entreprise par H. Pringsheim et ses collaborateurs ; il résulte de leurs travaux qu'au cours de la dégradation de l'amidon, par voie chimique aussi bien que par voie biochimique, l'amylose est responsable de la formation de polymères doubles, d'une dihexosane et d'un biose, tandis que l'amylopectine est responsable de la formation de polymères triples, d'une trihexosane et d'un triose.

Si l'interprétation des expériences de H. Pringsheim est exacte le problème de la constitution de l'amidon est résolu dans le sens de l'hétérogénéité ; cependant les faits invoqués n'ont pu être

confirmés et la théorie de H. Pringsheim ne semble pas devoir être retenue : le développement de ce sujet fera l'objet de la deuxième partie.

§ 1. — Travaux de L. Maquenne et E. Roux. Amylopectine et Amylose.

A l'époque (1900) où L. Maquenne et E. Roux publièrent leurs deux mémoires principaux, la question de l'amidon était bien confuse, et l'on ne se rendait pas bien compte des propriétés de l'amylocellulose et de la granulose, séparées de l'empois par action de la diastase.

On avait plutôt observé qu'il existait dans le grain d'amidon des parties plus difficilement attaquables que les autres et ces parties étaient localisées dans la périphérie du grain.

E. Duclaux ne voyait là, et je l'ai signalé précédemment, qu'une différence de texture due à la morphologie particulière du grain d'amidon.

Malheureusement, cette opinion n'avait pas prévalu, et l'on admettait que l'amylocellulose, partie insoluble, constituait l'enveloppe, et que la granulose, soluble, constituait la partie interne du grain.

La proportion d'amylocellulose était de 3 %.

Je ne reviendrai pas sur le côté historique de cette question (11) ; j'aborderai maintenant les faits apportés par L. Maquenne et E. Roux (12 et 13) pour justifier leurs hypothèses sans parler des intermédiaires, car la théorie définitive n'a été donnée qu'après plusieurs années de recherches.

L'un des points de départ est le fait suivant : un empois d'amidon subit, par l'action du temps, des transformations profondes ; il se dépose une matière amorphe, non colorable à l'iode, et plus résistante à l'action des agents chimiques et biologiques que la fécule initiale. Ce produit se dissout à froid en présence d'alcali, et à chaud à une température comprise entre 110 et 120°.

Les solutions ainsi obtenues se colorent de nouveau à l'iode et se saccharifient aisément ; de nouveau abandonnées, elles laissent déposer un coagulum qui résiste à l'action de l'amylase et ne se colore plus à l'iode.

On est ainsi revenu à une substance possédant des propriétés analogues à la substance de départ. Maquenne donne le nom de *rétrogradation* à ce phénomène ⁽¹⁾ et je désignerai, suivant l'usage, ce produit sous le nom d'*amidon rétrogradé*.

Placé en présence d'eau à la température de 150°, l'amidon rétrogradé donne une liqueur limpide, qui, par refroidissement, fournit un dépôt dont la structure rappelle celle de l'amidon de riz et qui, pour cette raison, est appelé *amidon artificiel*.

L'amidon artificiel se rapproche par ses propriétés beaucoup plus de l'amidon naturel que de l'amidon rétrogradé : il se colore par l'iode et est aisément saccharifiable.

L. Maquenne et E. Roux donnent le nom d'amylose à la substance mère de l'amidon artificiel ⁽²⁾. Il y a deux formes d'amylose : l'une difficilement saccharifiable et ne se colorant pas par l'iode (ancienne amylo-cellulose et amidon rétrogradé), l'autre réagissant facilement sous l'action de la diastase et donnant la coloration à l'iode (ancienne granulose et amidon artificiel).

L'amidon rétrogradé, l'amidon artificiel et l'amidon naturel ne diffèrent que par un état différent de condensation d'une même substance (amylose). Comme l'amidon ne fournit pas d'empois, l'amylose doit être accompagnée d'une *autre substance hypothétique* désignée sous le nom d'*amylopectine*, cette dernière étant responsable de la formation d'empois.

Les faits expérimentaux suivants justifient ce point de vue :

1° La coloration bleue que prend un empois d'amidon sous l'action de l'iode est un quart de fois moins intense que celle d'une solution d'amidon artificiel dans des conditions analogues de concentration.

2° Les solutions d'amidon artificiel ne fournissent pas d'empois.

3° Sous l'action de l'amylase, un empois d'amidon donne lieu à la production rapide de maltose (80 %) et laisse une dextrine résiduelle ; en opérant d'une manière identique, les solutions d'amidon artificiel se saccharifient complètement.

L'empois est donc « une solution parfaite d'amylose (80 %) épaissie par l'amylopectine (20 %) ».

Si des produits résultant de l'amylose ont été isolés, il n'en est

(1) Cas particulier de la coagulation des colloïdes.

(2) Cette définition indique nettement que l'amylose est un produit hypothétique.

pas de même pour l'amylopectine ; cette substance n'est définie que par les propriétés qui manquent à l'amylose et qui existent dans l'amidon naturel ; définie par une différence de propriétés, l'amylopectine a un caractère hypothétique encore plus marqué que l'amylose.

Examinons maintenant les arguments qui montrent que l'amylopectine et l'amylose ne sont pas des *constituants hypothétiques* de l'amidon.

Revenons au cas de l'amidon naturel, de l'amidon rétrogradé et de l'amidon artificiel. Par formation d'empois, l'amidon a déjà subi une certaine transformation qui peut être considéré comme une dépolymérisation ; par suite du vieillissement, une polymérisation se produit à froid et il y a formation d'amidon rétrogradé (4). Ce produit nouveau, qui résulte d'une déformation préalable de l'amidon naturel, est moins stable que l'amidon naturel ; sous l'action de l'eau à 150°, il subit une action plus profonde et nettement supérieure à celle que présente l'empois en opérant de manière identique.

La substance dissoute à 150° à partir de l'amidon rétrogradé conserve la faculté de se polymériser à basse température (rétrogradation) pour donner naissance à l'amidon artificiel. Ce produit, malgré son nom et ses propriétés, est un dérivé de l'amidon naturel, et non, comme le veut la théorie, de l'amidon rétrogradé purifié ayant son origine dans l'amylose, constituant de l'amidon.

Ces considérations sont une manière différente d'envisager les faits apportés par L. Maquenne et E. Roux ; elles sont la seule interprétation possible des expériences de J. Effront (4).

Cet auteur a dosé la quantité de substances réductrices prenant naissance par action de l'extrait de malt sur l'empois d'amidon, l'amidon rétrogradé et l'amidon artificiel, en se plaçant dans des conditions expérimentales comparables ; il a montré que plus on s'éloignait de l'amidon naturel, plus la proportion de substances réductrices devenait grande, ou, ce qui revient au même, que l'amidon artificiel est plus facilement attaquable que l'amidon rétrogradé, et celui-ci plus que l'amidon naturel.

Examinons maintenant les raisons invoquées par L. Maquenne et E. Roux. L'intensité de la coloration par l'iode peut être employée en vue de comparer des empois préparés de façon identique ; mais, n'est pas utilisable dans le cas où l'une des substances

a subi des traitements différents. La différence constatée de la coloration ne peut provenir que de là ; car, l'amidon naturel n'a subi qu'une fois l'action de l'eau, tandis que l'amidon artificiel a été obtenu en employant l'eau sous pression à 150°.

De plus, l'action de l'iode sur l'amidon ne doit pas être considérée comme une réaction de nature strictement chimique ; mais, comme un phénomène de teinture, dû principalement à l'adsorption ; aucun iodure d'amidon n'a pu être isolé, et la coloration se modifie suivant des conditions physiques diverses.

Il n'est donc pas possible de distinguer deux substances par une différence de coloration qui n'est pas de nature chimique, et qui est due à une transformation de la matière initiale.

La gélification est en relation étroite avec l'état colloïdal de l'amidon, état qui est de nature instable dans cet holoside ; il aurait été vraiment extraordinaire que cette propriété se conservât, après tous les traitements subis par l'amidon naturel pour le transformer en amidon artificiel. Dans le cas de la gélification, l'influence de traces d'acide phosphorique et de cations joue sur cette propriété, et il est hors de doute que la répartition des électrolytes n'est plus la même dans l'amidon artificiel et dans l'amidon naturel.

La dernière distinction, d'après laquelle l'amylopectine serait la cause de la production de dextrine résiduelle, n'est pas non plus spécifique ; il est possible, en se plaçant dans certaines conditions de milieu, d'obtenir une saccharification complète. La lenteur constatée dans l'hydrolyse diastasique s'explique aisément par la formation de dextrans, qui n'existaient pas préalablement, et qui ont pris naissance au cours de la réaction. Si ces dextrans n'apparaissent pas avec l'amidon artificiel, cela provient simplement du fait que l'amidon artificiel est un produit de dégradation.

Quoique la théorie de L. Maquenne et E. Roux ait eu des bases très fragiles, elle a été rapidement acceptée et est devenue classique.

Cette théorie admise, il devenait logique de tenter la séparation de l'amylose et de l'amylopectine.

M^{me} Gruzewska (14) décrit deux produits qu'elle a séparé de l'empois, et qu'elle identifie avec l'amylose et l'amylopectine. Voici le plus pratique des deux procédés employés : l'amidon est

traité par une solution alcaline très diluée ; le grain se gonfle et éclate, la substance intérieure se dissout. Par neutralisation, l'enveloppe se contracte et la séparation devient possible : les enveloppes des grains se déposent petit à petit au fond du vase. L'amylose est précipitée de sa solution par addition d'alcool. Ainsi l'amylose devient la partie interne du grain et l'amylopectine devient l'enveloppe ; L. Maquenne et E. Roux n'avaient pas situé l'amylopectine ; et pour eux, la périphérie du grain était constituée par de l'amylose plus difficilement attaquable.

D'autres procédés (électrodialyse, diastase d'orge, etc.), décrits quelques années plus tard par différents auteurs, ont permis de retrouver les produits que M^{me} Gruzewska désigne sous les noms d'amylopectine et d'amylose.

Il reste à savoir si ces produits correspondent bien à ceux que la théorie prévoit, et s'ils préexistent vraiment dans l'amidon naturel.

On sait que l'amylopectine théorique est caractérisée par les propriétés de l'amidon naturel qui manquent à l'amylose ; dans ces conditions, l'amylopectine devrait présenter des propriétés gélifiantes nettement supérieures à celles de l'amidon naturel ; or, l'expérience indique le contraire.

D'après la théorie, l'amylopectine ne doit pas se colorer avec l'iode ; l'amylopectine de M^{me} Gruzewska se colore en rouge violet. Et le fait le plus grave, et qui détermine les difficultés arithmétiques (2) de ceux qui admettent l'amylopectine et l'amylose, c'est que la théorie de L. Maquenne et E. Roux *impose*, dans les conditions où elle a été faite, une teneur en amylopectine de 20 %. M^{me} Gruzewska trouve 40 % et, plus tard, d'autres auteurs ont atteint le chiffre de 87 %.

L'amylopectine isolée n'a donc aucun rapport avec l'amylopectine théorique. Quant à l'amylose, elle ne constitue pas une substance homogène, et il est possible de la fractionner par dissolution ; elle est accompagnée de substances réductrices, son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_D = + 174^\circ$, pouvoir nettement inférieur à celui de l'amidon qui est de l'ordre de $(\alpha)_D + 200^\circ$.

Ceci montre incontestablement que l'amylose est un produit de dégradation. La seule difficulté qui reste maintenant à résoudre est de savoir d'où provient l'amylopectine.

M. Samec a vu dans l'amylopectine un ester phosphorique (15) ;

d'après lui, l'amylose ne contiendrait pas de phosphore. J'ai indiqué, dans l'introduction, qu'une combinaison de la matière amylacée avec l'acide phosphorique ne définit pas une espèce chimique ; comme il a été possible d'obtenir des produits du type amylose qui renferment autant de phosphore que dans l'amylopectine, cette opinion doit être abandonnée.

Voici l'expérience qui fixe l'origine de l'amylopectine : l'amidon fortement broyé est dilué à froid dans une infusion de malt ; il s'y dissout aisément ; après 30 minutes de contact, il n'y a que 5 % de résidus, 1,5 au bout d'une heure ; et après un contact de 8 heures, il ne reste que 0,7 % de matières résiduelles.

Ce résultat (4) est en contradiction avec l'hypothèse de L. Maquenne et E. Roux, car l'amylopectine théorique ne doit pas être attaquée dans ces conditions.

L'expérience montre également que la nature des résidus extraits d'une macération fraîche d'amidon broyé est différente de celle d'une macération vieillie.

Le résidu final d'une macération fraîche se colore franchement en bleu, et ne présente aucun des caractères de l'amylopectine ; le résidu extrait d'une macération vieillie présente tous les caractères de l'amylopectine de M^{me} Gruzewska.

Le produit désigné sous le nom d'amylopectine prend donc naissance au cours du vieillissement, et dans des conditions identiques où se forme l'amidon rétrogradé.

En résumé : ni l'amylose, ni l'amylopectine ne sont des constituants de l'amidon ; l'amylopectine quoique se rapprochant de l'amidon par certaines propriétés (formation de di-esters, gélification) ne peut être considérée comme la substance fondamentale contenue dans le grain d'amidon.

La théorie de L. Maquenne et E. Roux sur la constitution de l'amidon doit être définitivement abandonnée, et l'on ne peut qu'être surpris du succès qu'elle a remporté malgré les contradictions qu'elle entraîne.

A ce sujet je rappelle les opinions de J. Effront et de M. Schoen pour montrer que le développement donné dans ce mémoire à cette question était nécessaire (1) :

(1) D'autant plus que les spécialistes de l'amidon semblent ignorer l'argumentation si solide de ces auteurs.

« Chose curieuse, malgré les objections qu'elle suggère, l'hypothèse de Maquenne sur la composition de l'amidon se trouve à l'heure actuelle fortement accréditée, et, qui plus est, la plupart des traités l'admettent non seulement comme hypothèse, mais comme un fait définitivement acquis.

Comment expliquer cette fortune extraordinaire d'une théorie basée sur des erreurs aussi évidentes ?

Il faut admettre que le hasard, l'imprévu, la chance, jouent parfois un rôle aussi important dans le sort d'une hypothèse que dans la destinée des individus (4). »

« Reste à savoir comment la doctrine de Maquenne et Roux, si mal servie par les faits, a pu prendre racine dans la science et y occuper la place que bien des auteurs continuent à lui accorder de confiance.

Mais c'est là un problème qui ressortit plutôt à la psychologie qu'à la chimie » (2).

§ 2. — Les travaux de H. Pringsheim et l'homogénéité chimique de l'amidon

Par culture d'un micro-organisme, le *Bacillus macerans*, sur l'empois d'amidon, F. Schardinger a isolé un groupe de trois composés, désignés sous les noms de dextrine α , dextrine β et dextrine gélatineuse.

H. Pringsheim (16) a indiqué que la dextrine α donne par acétylation, puis saponification de l'acétate, le diamylose $(C^6H^{10}O^5)^2$; dans les mêmes conditions, la dextrine β fournit le triamylose $(C^6H^{10}O^5)^3$.

Se basant sur des déterminations cryoscopiques et l'étude chimique de ces composés, H. Pringsheim considère la dextrine α comme un dimère d'une dihexosane $[(C^6H^{10}O^5)^2]^2$, et la dextrine β comme un dimère d'une trihexosane $[(C^6H^{10}O^5)^3]^2$.

Cette recherche, étendue aux substances isolées sous les noms d'amylopectine et d'amylose, montre que l'amylopectine donne naissance à des composés faisant intervenir trois groupes glucosidiques, tandis que l'intervention de deux groupes glucosidiques sont les caractéristiques de l'amylose.

Cette théorie est appuyée par les faits suivants :

1^o *Dégradation par chauffage dans le glycérol.*

L'amylopectine et l'amylose fournissent respectivement une trihexosane ($C^6H^{10}O^5$)³ et une dihexosane ($C^6H^{10}O^5$)².

2^o *Hydrolyse et dégradation par l'acide chlorhydrique.*

Obtention de deux nouveaux sucres : l'amylopectine conduit à l'amylotriose $C^{18}H^{32}O^{16}$, et l'amylose à l'amylobiose $C^{12}H^{22}O^{11}$.

3^o *Dégradation par action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique (acétolyse).*

L'amylopectine et l'amylose donnent naissance à un nonacétate de trihexosane $[C^6H^7O^5(COCH^3)^3]^3$ et à un hexacétate de dihexosane $[C^6H^7O^5(COCH^3)^3]^2$.

Les deux acétates ont des pouvoirs rotatoires spécifiques très voisins : $(\alpha)_D = + 151^{\circ}3$ pour le nonacétate, et $(\alpha)_D = + 151^{\circ}6$ pour l'hexacétate ; ces valeurs sont obtenues en employant le chloroforme comme solvant.

Les acétates ne diffèrent que par leur grandeur moléculaire déterminée par cryoscopie.

Ces faits montrent nettement que l'amidon est une substance chimique hétérogène, puisque deux substances, qu'il est possible d'extraire de son empois, ont des propriétés aussi dissemblables.

Ces expériences ont été vérifiées par des auteurs différents, soit directement, soit indirectement en prévoyant certaines de leurs conséquences.

Les quatre paragraphes suivants indiquent les objections faites à cette théorie de l'hétérogénéité chimique de l'amidon :

1^o *Dextrines de Scharinger.* — a) Sous l'action du bromure d'acétyle toutes les dextrines de Scharinger fournissent à peu près quantitativement l'acétobromaltose (17).

La substance de base des dextrines de Scharinger ne peut être un anhydride du glucose, mais un anhydride du maltose.

b) Les dextrines de Scharinger dérivent pas nécessairement de l'amidon ; car, si elles présentent beaucoup de propriétés communes, elles résistent à l'action de l'amyase.

Si ces dextrines dérivent directement de l'amidon, aucune raison ne permet d'expliquer leur résistance à l'action de la diastase ; tous les produits obtenus par dégradation directe de l'amidon étant saccharifiables. Il est plus plausible d'admettre que le *Bacillus macerans* détruit la molécule d'amidon jusqu'à un frag-

ment susceptible de donner le maltose, et qu'à partir de celui-ci les dextrines de Scharfinger soient synthétisées sur un autre modèle.

En tout cas l'arrangement moléculaire des dextrines de Scharfinger est nécessairement différent de celui de l'amidon ; ce point de vue sera envisagé à propos de l'existence possible de groupements instables glucosidiques dans la molécule d'amidon.

2° *Dégradation par chauffage dans le glycérol.* — Cette question sera développée complètement au début du Chapitre III. Primitivement on avait pensé que l'action prolongée du glycérol à 200° conduisait à des hexosanes de faible poids moléculaire, cette opinion était justifiée par des déterminations cryoscopiques. Un examen plus approfondi montre que ces hexosanes sont toujours accompagnées d'impuretés de faibles poids moléculaires : alcool et glycérol. Les mesures cryoscopiques ne donnent que des nombres apparents ; en tenant compte de ces impuretés le poids moléculaire des hexosanes devient très élevé.

Il n'est donc pas possible de tirer de conclusions sur la grandeur moléculaire des produits de dégradation de l'amidon.

Cette méthode ne peut indiquer que l'action du glycérol conduit à une dihexosane dans le cas de l'amylose et à une trihexosane dans le cas de l'amylopectine.

3° *Dégradation et hydrolyse par action de l'acide chlorhydrique.* — P. Karrer (17) indique, en note dans son traité, que les produits obtenus par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'amidon ou le maltose sont des mélanges identiques de substances mal définies.

R. Weidenhagen et A. Wolf (18) considèrent l'amylobiose et l'amylotriose comme des produits de réversion du glucose et du maltose.

Cette action de l'acide chlorhydrique a été particulièrement étudiée sur le glucose ; elle a conduit à un produit désigné sous le nom d'*isomaltose*. Des expériences récentes ont montré que l'*isomaltose* est un mélange de produits mal définis.

Cette méthode conduit donc pour le glucose, terme final de l'hydrolyse de l'amidon en milieu acide, à des substances qu'il n'a pas été possible d'identifier. Il serait bien extraordinaire que dans le cas de l'amidon, substance plus complexe que le glucose, les résultats soient plus simples.

4^e Action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique.

— J'étudierai en détail cette action dans le chapitre suivant ; car, les résultats sont différents suivant la proportion d'acide.

En opérant sur l'amidon dans les conditions indiquées par H. Pringsheim, on aboutit à des acétates dont le pouvoir rotatoire spécifique est bien celui indiqué pour le mélange nonacétate de trihexosane et hexacétate de dihexosane.

En effet, si l'amidon est un mélange d'amylose et d'amylopectine, la même action (acétolyse) doit conduire au mélange des acétates correspondants. Or l'expérience montre que ces acétates peuvent être fractionnés par l'alcool méthylique, en acétates dont les pouvoirs rotatoires spécifiques sont nettement différents : + 170° pour les acétates insolubles et + 130° pour les acétates solubles. De plus, les acétates insolubles dérivent de dextrines ne possédant aucun pouvoir réducteur, c'est-à-dire d'hexosanes.

Cette acétolyse conduit donc à un mélange d'acétates ; il y a eu dégradation et hydrolyse partielle de l'amidon : les produits décrits par H. Pringsheim sont des mélanges d'acétates de dextrines, les unes à pouvoir réducteur, les autres sans pouvoir réducteur.

Il résulte de ces expériences que l'amylose et l'amylopectine ne donnent pas des substances différentes par leur édifice moléculaire ⁽¹⁾.

Tous les produits de dégradation de l'amidon ont des édifices moléculaires semblables et sont susceptibles de fournir des réactions identiques ; c'est de ce point de vue que l'on peut définir *l'homogénéité chimique de l'amidon*.

⁽¹⁾ Voir à propos de la constitution de l'amidon un article récent de H. Pringsheim (19), où cet auteur montre la complexité de la question et les différents points de vue à accorder.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR L'AMIDON NATUREL EN PRÉSENCE D'UNE PROPORTION VARIABLE D'ACIDE SULFURIQUE (ACÉTOLYSE).

L'amidon naturel ne peut fournir directement des dérivés acétylés ; il est nécessaire pour les obtenir d'ajouter un catalyseur convenable, soit à l'anhydride acétique, soit à l'acide acétique.

Les catalyseurs les plus divers ont été employés ; la matière première utilisée a été l'amidon naturel, l'amidon récupéré de son empois par précipitation à l'alcool, l'amidon de Zulkowski, l'amylopectine ou l'amylose.

L'amidon de K. Zulkowski (20) est préparé de la façon suivante : on chauffe l'amidon dans le glycérol, il se forme un empois qui se liquéfie vers 200° ; à ce moment, on refroidit la solution et l'amidon est précipité par addition d'alcool.

L'amidon de Zulkowski se dissout assez facilement dans l'eau chaude en donnant une solution opalescente ; si la concentration est suffisante, cette solution peut former un gel par refroidissement. En abandonnant la solution d'amidon de Zulkowski, on constate au bout d'un certain temps qu'il se forme un dépôt dans les mêmes conditions que pour l'empois d'amidon ; ce qui montre que cet amidon jouit aussi de la propriété de rétrograder.

Le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon de Zulkowski est voisin de $(\alpha)_D = + 200^\circ$ comme pour l'empois d'amidon ; la solution aqueuse n'oxyde pas la liqueur cupro-potassique et se colore en bleu par l'action de l'iode ; aussi, est-elle employée à des fins analytiques à la place de l'amidon naturel.

Les propriétés qualitatives de l'amidon de Zulkowski sont variables d'une préparation à l'autre ; elles dépendent des diverses conditions expérimentales, et il est possible d'obtenir des amidons

de Zulkowski dont certaines parties se comportent comme l'amidon rétrogradé : c'est dire qu'elles sont insolubles à une température inférieure à 100°.

L'amidon de K.-Zulkowski est donc un produit notablement modifié ; et les travaux sur la constitution de l'amidon dans lesquels l'amidon de Zulkowski ⁽¹⁾ est employé comme point de départ, doivent être examinés avec une certaine réserve, surtout si l'amidon dit soluble a été préparé par l'industrie, car dans ce cas on ignore l'origine de l'amidon naturel et les différents modes de traitement.

J. Boeseken et H. Kerstjens (21) ont étudié les vitesses d'acétylation de l'amidon en présence de divers catalyseurs ; ils ont montré qu'en utilisant des méthodes douces, il n'est pas possible d'obtenir des triacétates. L'étude de la méthylation dans des conditions diverses a conduit à un résultat analogue.

Dans cette direction les travaux de W. Reich et A. Damanski (5 et 6) ont permis de compléter les expériences précédentes.

Reprenant l'étude des vitesses d'acétylation dans des conditions à peu près analogues à celles de J. Boeseken et H. Kerstjens, ils ont montré qu'en employant le chloroforme comme solvant il est possible de fractionner les acétates.

L'acétate insoluble doit être considéré comme un diacétate du point de vue analytique ; sa saponification conduit à un produit qui rappelle par certaines propriétés l'amidon naturel.

L'acétate soluble est analogue aux triacétates d'amidon ; sa saponification conduit à un produit du type amylose.

Ces recherches, commencées avec l'acétylation, ont été étendues à la cinnamylation, puis à la benzoylation ; elles ont confirmé les faits suivants :

1° L'estérification douce de l'amidon conduit à des diesters, la saponification de ces dérivés permet de retrouver, en partie certaines propriétés de la substance initiale.

2° La formation de triesters correspond à une dégradation plus avancée de l'amidon.

Je reviendrai en détail sur les conclusions qu'il est possible de tirer de ces expériences du point de vue de la constitution de

⁽¹⁾ L'amidon dit soluble est généralement préparé par la méthode de Zulkowski ; et l'on emploie souvent l'expression amidon soluble pour désigner l'amidon de Zulkowski.

l'amidon (chapitre IV). Notons de suite le fait que la formation de triesters entraîne corrélativement une dégradation de l'amidon initial.

Dans le cours de cet exposé, chaque fois qu'il s'agira de triesters, on ne perdra pas de vue, que l'introduction de nouvelles fonctions entraîne une modification de l'amidon.

Toutes les méthodes d'acétylation un peu énergiques ont conduit à des triacétylamidons correspondant à la substitution de trois groupements hydroxyles dans l'élément glucosidique $C^6H^{10}O^5$; tous ces dérivés ont un pouvoir rotatoire spécifique voisin de $(\alpha)_D = + 170^\circ$.

Ces considérations étaient nécessaires à connaître avant d'aborder le sujet traité dans ce chapitre, c'est-à-dire d'étudier les différents produits qui se forment par l'action de l'anhydride acétique en présence d'une proportion variable d'acide sulfurique ; celui-ci a été initialement employé comme catalyseur par F. Pregl (22), W. Pringsheim et F. Eissler (23), H. Pringsheim et K. Wolfsohn (24), E. Peiser (25), H. Pringsheim et P. Meyersohn (26).

F. Pregl a employé l'amidon de Zulkowski et a fait réagir 5 gr. de cet amidon et 50 cm³ d'anhydride acétique avec un mélange préalable de 2,5 cm³ d'acide sulfurique et de 7,5 cm³ d'anhydride acétique. Il obtient ainsi un triacétate dont l'analyse correspond à $C^6H^7O^5 (COCH^3)^3$ lequel, par saponification, fournit un produit analogue à la substance initiale. En utilisant une plus forte proportion d'acide sulfurique, les acétates devenaient réducteurs et étaient solubles dans l'alcool à chaud ; l'emploi d'une proportion élevée d'acide sulfurique comme catalyseur entraîne donc une dégradation de la matière initiale.

En répétant ces expériences, H. Pringsheim et F. Eissler ont obtenu des résultats analogues.

H. Pringsheim et K. Wolfsohn ont employé l'amylose et l'amylopectine comme matière première ; ils ont fait réagir 5 grammes de produit mélangé avec 25 cm³ d'anhydride acétique sur un mélange de 5 cm³ d'anhydride acétique et de 1 cm³ d'acide sulfurique.

E. Peiser prend l'amidon récupéré de l'empois par précipitation par l'alcool ; il prépare un triacétate par action, à froid, de l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

La proportion trouvée de groupements acétylés est supérieure à celle que prévoit la théorie ; la dégradation et l'hydrolyse partielle du produit initial expliquent cette augmentation.

H. Pringsheim et P. Meyersohn ayant opéré à peu près de la même manière sont arrivés à des résultats semblables.

Avant d'aborder l'étude proprement dite de la dégradation par acétylation en présence d'une quantité variable d'acide sulfurique, je vais étudier le comportement de l'amidon naturel lorsqu'on emploie les proportions indiquées par H. Pringsheim et K. Wolfsohn pour l'amylose et l'amylopectine. J'ai déjà indiqué dans le chapitre précédent que dans le cas de l'amylopectine, H. Pringsheim et K. Wolfsohn avaient obtenu le nonacétate de trihexosane dont le pouvoir rotatoire spécifique était $(\alpha)_D = + 151.3$ dans le chloroforme (27), et dans le cas de l'amylose, l'hexacétate de dihexosane de pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha)_D = + 151.6$ dans les mêmes conditions.

La seule distinction entre les deux produits venait du fait que les poids moléculaires trouvés, en employant le phénol comme solvant, étaient 913 et 899 pour le nonacétate de trihexosane (calculé 864) ; 501 et 553 pour l'hexacétate de dihexosane (calculé 576) ; l'analyse élémentaire ne permet évidemment pas de faire la distinction, car les deux substances ont la même composition centésimale ; il faut également remarquer qu'un octacétate de biose donne aux erreurs expérimentales près, la même proportion de carbone et d'hydrogène que des acétates de di-ou de trihexosane.

Si l'amylopectine et l'amylose sont des constituants de l'amidon, ou en dérivent, l'action de l'anhydride acétique sur l'amidon naturel doit conduire au mélange des deux acétates ; comme les pouvoirs rotatoires spécifiques sont les mêmes, le pouvoir rotatoire spécifique du mélange devra être voisin de $(\alpha)_{578} = + 156^\circ$.

C'est ce que donne l'expérience. J'ai employé à cette fin l'amidon de maïs, et opéré dans les mêmes conditions que H. Pringsheim et K. Wolfsohn ; le pouvoir rotatoire spécifique trouvé est $(\alpha)_{578} = + 155^\circ$.

Examinant de plus près l'acétate obtenu, j'ai observé qu'il possède un indice d'iode ⁽¹⁾ notable (4,1) et que son produit de

(1) C'est le nombre de cm^3 d'iode N/10 consommé pour 1 gramme de produit en milieu alcalin ; les acétates de Pringsheim dérivant, suivant sa conception, d'hexosanes doivent avoir un indice d'iode nul.

saponification réduit la liqueur cupro-potassique ; de plus, il est possible, par action de l'alcool méthylique, de le scinder en deux parties : l'une soluble dans l'alcool méthylique, l'autre insoluble.

La partie soluble sera étudiée plus loin ; car, à partir d'une certaine concentration en acide sulfurique on obtient uniquement des produits solubles.

Les acétates insolubles dans l'alcool méthylique ont un indice d'iode nul et ne trahissent, après saponification, la présence d'aucune substance oxydable par la liqueur cupro-potassique ; l'analyse élémentaire, le taux des groupements acétyls leur assignent la formule globale $C^6H^7O^5 (COCH^3)^3$. La proportion d'acétates insolubles dans l'alcool méthylique est de 58 %.

Fait important : le pouvoir rotatoire spécifique de ces dérivés est $(\alpha)_{578} = + 171^\circ$ et non pas $(\alpha)_{578} = + 155^\circ$ que présente le produit brut.

Cette valeur (171°) est la même, aux erreurs d'expériences près, que celle des triacétates d'amidon ; ce qui s'explique aisément par le principe de superposition optique de Vant' Hoff, car tous ces acétates possèdent les mêmes carbones asymétriques.

Les produits décrits sous les noms de nonacétate de trihexosane et d'hexacétate de dihexosane sont donc des mélanges ; en aucun cas, les acétates préparés à partir de l'amylopectine ou de l'amylose ne peuvent être dédoublables par l'alcool méthylique en fractions de pouvoirs rotatoires spécifiques différents.

Ce mode de fractionnement par l'alcool méthylique que j'avais indiqué dans une note antérieure (9) a été depuis appliquée par A. Damanski (6) aux méthodes de E. Peiser et de H. Pringsheim et P. Meyersohn.

A. Damanski a montré que les acétates obtenus, d'une part par E. Peiser et d'autre part par H. Pringsheim et P. Meyerson, sont des mélanges dédoublables par l'alcool méthylique.

L'acétate soluble donne à l'analyse 49,9 % de $COCH^3$, ce qui correspond sensiblement à un octacétate de biose (50,7) ; il possède un pouvoir rotatoire spécifique de l'ordre de $(\alpha)_D = + 128^\circ$; ce sont les résultats que j'avais obtenus sensiblement en employant une concentration suffisante en acide sulfurique (7).

L'acétate insoluble donne 45,4 % de $COCH^3$, son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_D = + 176^\circ$; propriétés communes aux

triacétates d'amidon. A. Damanski a ainsi confirmé mes expériences en montrant qu'il était possible de fractionner les acétates obtenus par les méthodes de E. Peiser et de P. Meyersohn.

Examinons maintenant le cas où la concentration en acide sulfurique permet d'obtenir uniquement des acétates solubles dans l'alcool méthylique. Les proportions utilisées sont : 10 grammes d'amidon de maïs contenant 11 % d'eau, 40 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ d'acide sulfurique. La technique employée est la suivante : le mélange amidon, anhydride acétique contenu dans un tube à essai de grand diamètre est refroidi dans l'eau glacée ; l'acide sulfurique est ajouté par petites portions, le mélange est continuellement agité au moyen d'un thermomètre ordinaire de façon à surveiller, et à éviter, toute élévation de température.

Après addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire, le mélange est chauffé très lentement en agitant pour empêcher toute surchauffe ou une élévation brusque de la température à l'intérieur du tube. L'attaque de l'amidon devient très rapide vers 70° ; à ce moment, il devient inutile de chauffer : la chaleur dégagée par la réaction est suffisante pour maintenir la température. L'amidon se dissout peu à peu en donnant une coloration brun rouge ; pour terminer la réaction il faut chauffer jusqu'à 100°. La solution est refroidie et abandonnée plusieurs heures ; il se forme un dépôt de matière floconneuse dont la quantité est négligeable.

Après filtration sur Iena de porosité G3, l'acétate formé est précipité dans l'eau glacée.

Si l'opération est bien exécutée, il ne se produit pas de gommes ; celles-ci se produisent quand, à un moment quelconque, il y a eu emballement ou élévation trop brusque de la température.

L'acétate est lavé à fond par décantation, placé dans un mortier et pulvérisé sous l'eau. Après un nouveau lavage, le produit est recueilli et séché sous le vide en présence d'acide sulfurique ou d'anhydride phosphorique.

L'acétate fond à 96° (bloc Maquenne) ; l'analyse élémentaire, l'indice d'iode, le dosage des groupements acétyls assignent à ce produit la formule d'un octacétate de biose. Il est très soluble dans l'alcool méthylique et on peut en dissoudre jusqu'à 46 grammes pour 100 cm³ d'alcool ; il peut arriver qu'une faible partie de l'acétate soit insoluble, mais cette quantité est pratiquement négli-

geable et provient d'acétates insolubles dans l'alcool méthylique résultant d'une dégradation incomplète.

La solution méthylique est placée dans une glacière ; par refroidissement un produit d'aspect cristallin apparaît, il se transforme peu à peu en un sirop se déposant au fond du récipient. La transformation en sirop se fait spontanément sur le filtre si l'on tente d'isoler le produit qui se dépose. La solution méthylique surnageante est décantée ; après évaporation elle laisse elle-même un sirop d'où l'excès d'alcool méthylique est éliminé sous le vide en présence d'acide sulfurique ; en frottant avec un agitateur, le sirop se transforme en poudre, qui crisse par frottement ; les dernières traces d'alcool méthylique sont éliminées sous le vide en présence d'acide sulfurique.

Le sirop obtenu par refroidissement, dans la glacière, de la solution méthylique initiale, se transforme après élimination de l'alcool méthylique en la même poudre mentionnée précédemment.

Le point de fusion de cette poudre est 120-122° (bloc Maquenne) ; l'analyse élémentaire, l'indice d'iode, le dosage des groupements acétyls indiquent qu'il s'agit d'un octacétate de biose ; son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_{578} = + 123^\circ$ dans le chloroforme ; ces propriétés sont celles de l'octacétylmaltose α .

La densité de l'acétate obtenu par l'acétolyse est 2,7, tandis que celle de la poudre est 4,4 ; cette différence et les propriétés décrites précédemment montrent que le produit s'est transformé au cours de la dissolution dans l'alcool méthylique.

Si l'on reprend par l'alcool méthylique la poudre obtenue à partir du sirop déposé dans la glacière, on constate qu'une petite fraction est pratiquement insoluble dans l'alcool méthylique (environ 0,5 % de la quantité totale de produit engagé) ; son point de fusion est 165° et son pouvoir rotatoire spécifique dans le chloroforme est $(\alpha)_{578} = + 65^\circ 5$; ces constantes sont celles de l'octacétylmaltose β .

Pour obtenir le produit de saponification de l'acétate, j'ai pris la solution méthylique préalablement refroidie et ajouté la quantité de potasse alcoolique nécessaire ; le produit de saponification est insoluble dans l'alcool. Il est hygroscopique ; son pouvoir rotatoire spécifique dans l'eau est $(\alpha)_{578} = + 135^\circ$, valeur qui correspond au pouvoir rotatoire spécifique des formes α et β du maltose en équilibre dans les mêmes conditions.

J'ai préparé l'osazone de ce produit et parallèlement la maltosazone à partir du maltose pur Poulenc.

À la première cristallisation des deux osazones, j'ai constaté qu'elles avaient le même aspect au microscope (maltosazone souillée d'impuretés) ; au bout de cinq cristallisations, je suis parvenu à obtenir les cristaux suffisamment propres avec le produit saponifié et avec le maltose. Les deux osazones et leur mélange fondent à 206° ; au cours de ces opérations, je n'ai pas observé la formation de glucosazone.

Ce mode de formation du maltose et d'autres procédés chimiques d'obtention montrent que le maltose formé par hydrolyse diastasique n'est pas un produit de réversion du glucose, mais un produit intermédiaire qui se forme au cours de la dégradation de l'amidon.

Je viens de montrer par deux exemples que les acétates obtenus par acétolyse sont différents suivant la proportion d'acide sulfurique utilisé.

J'ai répété l'acétolyse en employant une proportion très faible d'acide sulfurique et des proportions comprises entre celles des deux cas étudiés précédemment.

Avec peu d'acide sulfurique la proportion d'acétates insolubles dans l'alcool méthylique est élevée ; cette proportion diminue d'autant plus que la proportion d'acide est plus grande.

Le pouvoir rotatoire spécifique dans le chloroforme décroît régulièrement ainsi que le rendement en acétates lorsque la concentration croît en acide.

Le tableau suivant fournit toutes les indications utiles ; la quantité d'amidon de maïs utilisé est toujours la même (10 grammes).

N ^o	Anhydride acétique cm ³	Acide sulfurique cm ³	Rendement produit brut p. 100	Acétate insoluble (CH ³ OH) p. 100	(α) ₅₇₈ Acétate insoluble	(α) ₅₇₈ Acétate brut
3	60	0,5	94	93	+ 176°	+ 166°
1	60	2	90	58	+ 171°	+ 156°
4	60	4	81	35	+ 168°	+ 144°
5	60	6	86	6	+ 166°	+ 128°
2	40	5	50	—	—	+ 123°

Il n'est pas possible d'augmenter davantage la quantité d'acide sulfurique. La réaction devient difficile à conduire ; une faible élévation de température suffit à produire un emballement et la caramélisation du produit ; de plus, même si l'opération est réussie, la précipitation dans l'eau glacée, ou dans la glace finement pulvérisée, conduit à des gommages semi-fluides en très faible quantité.

Remarquons que le pouvoir rotatoire spécifique des acétates insolubles décroît également en fonction de l'augmentation d'acide, mais qu'il reste toujours voisin de $+ 170^\circ$.

De cet ensemble de faits expérimentaux, il faut conclure que l'amidon, avant de donner des produits réducteurs, donne lieu à la production de substances non réductrices.

Il convient donc de classer les dextrines en deux classes : les dextrines non réductrices (hexosanes) et les dextrines réductrices.

La formation des dextrines non réductrices précède la formation des dextrines réductrices. Notons que ce mode de dégradation est particulier à l'amidon et au glycogène ⁽¹⁾.

Je reviendrai au cours du chapitre IV sur les conclusions qu'il est possible de tirer de ces expériences du point de vue de la constitution de l'amidon.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Mode opératoire. — Quelle que soit la proportion d'acide sulfurique, l'acétolyse est toujours conduite de la même manière.

L'amidon de maïs est mélangé avec la quantité nécessaire d'anhydride acétique ; après refroidissement du mélange, l'acide sulfurique est ajouté par petites portions et en agitant. Il n'y a aucun intérêt à préparer au préalable un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique.

On chauffe ensuite jusqu'à dissolution ; pour les concentrations élevées en acide sulfurique toute élévation de température doit être évitée.

Pour les faibles concentrations en acide la solution est jaune

⁽¹⁾ J'ai signalé dans mes notes aux Comptes Rendus la production d'acétates solubles et insolubles au cours de l'acétolyse du glycogène.

brun ; la coloration passe au brun rouge pour des concentrations plus grandes.

Les amidons utilisés contenaient de 10 à 14 % d'eau.

Acétolyse I. (10 gr. amidon, 60 cm³ anhydride acétique, 2 cm³ acide sulfurique.)

a) *Acétate brut.* Rendement : 90 %.

POUVOIR ROTATOIRE. (CHCl₃). (1)

1) Subst. 0,2830 gr., $\nu = 50$ cm³, $l = 1,1$, $\alpha = + 0^{\circ}95$
(α)₅₇₈ = + 152°6.

2) Subst. 1,1020 gr., $\nu = 20$ cm³, $l = 1,1$, $\alpha = + 9^{\circ}45$
(α)₅₇₈ = + 155°9.

3) Subst. 0,8650 gr., $\nu = 20$ cm³, $l = 1,1$, $\alpha = + 7^{\circ}47$
(α)₅₇₈ = + 157°.

INDICE D'IODE. La détermination de ce nombre a été exécutée de la manière suivante : 1 gramme environ de produit est ajouté dans un ballon contenant 200 cm³ d'une solution de soude décimale ; après addition de 50 cm³ d'une solution d'iode décinormale, le mélange est agité pendant quatre heures en présence d'une atmosphère inerte. L'oxydation est pratiquement terminée au bout de ce temps ; après acidification, l'excès d'iode est titré au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

1) Subst. 1,4135 gr., nombre de cm³ I N/10 : 5,8,
indice d'iode : 4,1

2) Subst. 1,2240 gr. nombre de cm³ I N/10 : 5,4
indice d'iode : 4,4.

FRACTIONNEMENT AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. Acétate insoluble : 58 %. Acétate soluble : 42 %.

b) *Acétate insoluble dans l'alcool méthylique.*

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl₃).

1) Subst. 0,4215 gr. $\nu = 20$ cm³, $l = 1,1$, $\alpha = + 4^{\circ}0$,
(α)₅₇₈ = + 172°5.

(1) Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés dans la plupart des cas à partir de substances provenant d'expériences différentes ; j'ai utilisé des tubes dans lesquels les lames à faces parallèles sont soudées à un tube de verre approprié.

- 2) Subst. 0,3940 gr., $\rho = 20 \text{ cm}^3$, $l = 1,1$, $\alpha = + 40,1$
 $(\alpha)_{578} = + 170^{\circ}8$.
- 3) Subst. 1,2790 gr. $\rho = 20 \text{ cm}^3$, $l = 1,1$, $\alpha = + 11^{\circ}9$,
 $(\alpha)_{578} = + 170^{\circ}$.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. (1) Subst. 0,0800 ; CO^2 0,1455 ; H^2O 0,0387. Trouvé % : C = 49,6, H = 5,4. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^5$ (COCH^3)³ : C = 50,0, H = 5,5.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ACÉTYLS. 1) Subst. 0,8345 ; $\text{cm}^3 \text{HONa N/1}$ 8,75 ; COCH^3 % 45,1. 2) Subst. 1,2140 ; $\text{cm}^3 \text{NONa N/1}$ 12,8 ; COCH^3 % 45,4. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^5$ (COCH^3)³ : $\text{COCH}^3 = 44,8$.

Acétolyse II. (10 gr. amidon, 40 cm^3 anhydride acétique, 2 $\text{cm}^3 \text{SO}^4\text{H}^2$).

Acétate avant dissolution dans l'alcool méthylique. Rendement : 50 %.

POUVOIR ROTATOIRE (2). (CHCl^3). Subst. 1,39, $\rho = 20 \text{ cm}^3$, $l = 1,1$, $\alpha = + 9^{\circ}4$, $(\alpha)_{578} = + 123^{\circ}$.

INDICE D'IODE. 1) Subst. 0,8763 ; $\text{cm}^3 \text{I N/10}$: 24,7 ; trouvé : 28,2
 2) Subst. 0,9545 ; $\text{cm}^3 \text{I N/10}$ 27,4 ; trouvé : 28,7. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{O}^{14}(\text{COCH}^3)^8$: 29,5.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Subst. 0,0633 ; CO^2 0,1150 ; H^2O 0,0307. Trouvé % : C 49,6, H 5,4. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}^3)^8$: C 49,6, H 5,6.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ACÉTYLS. Subst. 1,015 ; $\text{cm}^3 \text{HONa N/1}$ 11,75 ; COCH^3 % : 49,8. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}^3)^8$: 50,7.

Acétate après dissolution dans l'alcool méthylique (octacétylmaltose α).

(1) Pour les dosages de carbone et d'hydrogène, j'ai employé la méthode de H. Ter Meulen (28).

(2) Il est très difficile d'avoir une solution optiquement pure ; elle est toujours colorée en jaune, coloration qui provient d'une caramélisation partielle produite au cours de l'acétolyse. La déviation lue immédiatement après avoir effectué la dissolution est plus faible que la déviation lue après repos ; cette différence, qui peut atteindre dans les cas défavorables jusqu'à 10 % de la valeur initiale, ne peut être due qu'au manque de netteté des plages et non attribuables à une modification de la substance dissoute (8).

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 0,6360 ; $\nu = 10$; $l = 0,5$; $\alpha = + 3^{\circ}95$;
 $(\alpha)_{578} = + 124^{\circ}2$.
- 2) Subst. 0,3825 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 2^{\circ}60$;
 $(\alpha)_{578} = + 123^{\circ}6$.
- 3) Subst. 1,0280 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 6^{\circ}95$;
 $(\alpha)_{578} = + 123^{\circ}0$.

INDICE D'IODE. Subst. 1,3618 ; $\text{cm}^3 \text{ I N} / 10$ 38,2 ; indice d'iode : 29. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}_3)^8$: 29,5.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. (1) Subst. 0,0898 ; CO_2 0,1608 ; H_2O 0,0466 ; trouvé C : 48,8 ; H : 5,8. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}_3)^8$: C 49,6 ; H 5,6.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ACÉTYLS. Subst. 0,8950 ; $\text{cm}^3 \text{ HONa N} / 1$ 10,5 ; COCH_3 % : 50,4 ; Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}_3)^8$: 50,7.

Acétate après dissolution dans l'alcool méthylique (octacétylmaltose β).

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3). Subst. 0,1930 ; $\nu = 10$; $l = 1$;
 $\alpha = + 1^{\circ}25$; $(\alpha)_{578} = + 65^{\circ}$.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Subst. 0,0735 ; CO_2 0,1335 ; H_2O 0,0370 ; trouvé C 49,5 ; H 5,6. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}(\text{COCH}_3)^8$: C 49,6 ; H 5,6.

Produit de saponification de l'acétate soluble dans l'alcool méthylique.

POUVOIR ROTATOIRE (H_2O). Subst. 2,7185 ; $\nu = 10$; $l = 1$;
 $\alpha = + 7^{\circ}30$; $(\alpha)_{578} = + 134^{\circ}3$.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Subst. 0,0645 ; CO_2 0,0990 ; H_2O 0,037 ; trouvé C 41,9 ; H 6,4. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$: C 42,1 ; H 6,4.

Acétolyse III (10 gr. amidon, 60 cm^3 anhydride acétique, 0,5 $\text{cm}^3 \text{ SO}^4\text{H}^2$).

a) *Acétate brut*. Rendement : 94 %.

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 0,6410 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 5^{\circ}8$;
 $(\alpha)_{578} = + 164^{\circ}5$.

- 2) Subst. 0,4450 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 4^{\circ}1$;
 $(\alpha)_{578} = + 167^{\circ}5.$

FRACTIONNEMENT AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. Acétate insoluble : 93 % ; acétate soluble : 7 %.

b) *Acétate insoluble dans l'alcool méthylique.*

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 0,9150 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 8^{\circ}9$;
 $(\alpha)_{578} = + 176^{\circ}8.$

- 2) Subst. 0,4960 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 4^{\circ}8$;
 $(\alpha)_{578} = + 175^{\circ}9.$

Acétolyse IV. (10 gr. amidon, 60 cm^3 anhydride acétique, 4 cm^3 SO^4H^2).

a) *Acétate brut.* Rendement : 81 %.

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 1,0150 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 8^{\circ}1$;
 $(\alpha)_{578} = + 145^{\circ}2.$

- 2) Subst. 0,6210 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 4^{\circ}9$;
 $(\alpha)_{578} = + 143^{\circ}5.$

FRACTIONNEMENT AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. Acétate insoluble : 35 % ; acétate soluble : 65 %.

b) *Acétate insoluble dans l'alcool méthylique.*

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 0,6370 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 5^{\circ}9$;
 $(\alpha)_{578} = + 168^{\circ}4.$

- 2) Subst. 0,8355 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 7^{\circ}7$;
 $(\alpha)_{578} = + 167^{\circ}6.$

Acétolyse V (10 gr. amidon, 60 cm^3 anhydride acétique, 6 cm^3 SO^4H^2).

a) *Acétate brut.* Rendement : 66 %.

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

- 1) Subst. 0,5680 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 4^{\circ}0$;
 $(\alpha)_{578} = + 128^{\circ}0.$

- 2) Subst. 0,7425 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 5^{\circ}2$;
 $(\alpha)_{578} = + 127^{\circ}4.$

FRACTIONNEMENT AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. Acétate insoluble : 6 % ; acétate soluble : 94 %.

b) *Acétate insoluble dans l'alcool méthylique.*

POUVOIR ROTATOIRE (CHCl_3).

1) Subst. 0,4485 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 4^{\circ}1$;

$(\alpha)_{578} = + 166^{\circ}3.$

2) Subst. 0,7845 ; $\nu = 20$; $l = 1,1$; $\alpha = + 7^{\circ}1$;

$(\alpha)_{578} = + 164^{\circ}5.$

CHAPITRE III

DÉGRADATION DE L'AMIDON SOUS L'ACTION DU GLYCÉROL DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

§ 1. — Dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol

Au début du chapitre précédent, j'ai indiqué la formation d'amidon soluble (Zulkowski) par dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol à 200°. Cette étude a été reprise par A. Pictet et ses collaborateurs (29) qui ont prolongé le temps de chauffage et modifié les proportions de glycérol et d'amidon.

Dans une première série d'expériences, A. Pictet et ses collaborateurs ont montré que la coloration à l'iode se modifie en fonction du temps de chauffage ; elle passe du bleu au violet, puis du rouge au jaune avant de devenir incolore.

Ces faits ont été observés avec la fécule de pomme de terre ; la proportion employée était une partie d'amidon pour dix parties de glycérol.

En arrêtant le chauffage au moment où la coloration à l'iode est rouge, on obtient, après précipitation et lavage à l'alcool, un produit dont l'analyse élémentaire et les déterminations cryoscopiques correspondent à une hexahexosane ($C^6H^{10}O^5$)⁶ ; si l'opération est arrêtée au moment où la coloration à l'iode devient nulle, l'analyse élémentaire et les déterminations cryoscopiques du produit récupéré indiquent qu'il s'agit d'une trihexosane ($C^6H^{10}O^5$)³.

La trihexosane chauffée en présence de glycérol donne lieu à la production d'une nouvelle substance constituée par la combinaison d'une molécule de glycérol avec une molécule de glucosane α .

En réduisant de 2/3 la proportion de glycérol, A. Pictet et ses collaborateurs ont observé que la coloration à l'iode reste violette, même en prolongeant le temps de chauffage.

En employant cette proportion réduite de glycérol, une nouvelle substance prend naissance : l'isotrihexosane ($C^6H^{10}O^5$)³ différente par ses propriétés du trihexosane précédent ; l'isotrihexosane abandonne, en effet, en solution aqueuse concentrée par action du temps (1), une substance colloïdale qui présente certaines analogies avec l'amylopectine ou l'amylose.

Cet ensemble de faits expérimentaux a été infirmé par E. Berner et R. Petersen (30) qui ont répété ces expériences.

Ces auteurs ont retrouvé la composition centésimale (2), sensiblement le même pouvoir rotatoire spécifique et les nombres trouvés par détermination cryoscopique dans l'eau correspondent bien aux produits précédemment décrits.

En examinant attentivement les produits de la série des polyhexosanes, E. Berner et R. Petersen ont trouvé que les hexosanes étaient toujours accompagnées d'une faible proportion de glycérol et d'alcool provenant du mode de préparation. Ces impuretés qui ont des poids moléculaires plus faibles que ceux des hexosanes ont une influence notable sur l'abaissement de température observé, et le poids moléculaire calculé au moyen de cette donnée expérimentale n'est pas le poids moléculaire vrai, mais un poids moléculaire apparent.

L'hexahexosane ($C^6H^{10}O^5$)⁶ = 972 a ainsi un poids moléculaire apparent de 983 ; la proportion trouvée d'alcool est 3,25 %, celle de glycérol de 2,45 %.

En tenant compte de l'influence de ces impuretés sur l'abaissement de température observé, on trouve pour le produit préparé sous le nom d'hexahexosane un poids moléculaire de l'ordre de 20.000.

E. Berner et R. Petersen ont fait des observations analogues pour la trihexosane ; ils ont également montré l'hétérogénéité de la combinaison de glycérol et de glucosane α en mettant en évidence la présence de glycérol libre et d'alcool en petite quantité.

La conclusion de leurs travaux est la suivante : les hexosanes n'ont pas d'individualité chimique et n'ont qu'en apparence la composition $C^6H^{10}O^5$.

(1) Rétrogradation en employant le nom proposé par L. Maquenne.

(2) Sauf pour la combinaison de glycérol et de glucosane α où un déficit de 2 % pour le carbone a été trouvé.

Ces expériences sur la dégradation de l'amidon par l'action du glycérol sont importantes au point de vue de la constitution de l'amidon et il est nécessaire de savoir si les observations de E. Berner et H. Petersen sont justifiées.

J'ai repris cette étude en employant l'amidon de maïs à la place de la fécule de pomme de terre utilisée dans les expériences décrites précédemment.

L'amidon de maïs a été préalablement desséché sous le vide en présence d'anhydride phosphorique à la température du laboratoire. Je me suis assuré au préalable que la perte de poids qui en résulte est celle qu'on peut observer en plaçant le produit dans une étuve à 105° ; toutefois il y a lieu de remarquer que le produit desséché sous le vide en présence d'anhydride phosphorique absorbe beaucoup plus rapidement l'eau atmosphérique que le même produit desséché à l'étuve.

J'ai employé 10 grammes d'amidon de maïs pour 100 cm³ de glycérol bi-distillé, le mélange amidon-glycérol est chauffé progressivement (30 à 45 minutes) jusqu'à 205° par l'intermédiaire d'un bain d'huile ; vers 180°, il se forme un empois qui se liquéfie à plus haute température ; la solution se colore peu à peu et devient brun-jaunâtre.

La coloration à l'iode, bleue initialement, devient violette ; en prolongeant le temps de chauffe (6 heures), je n'ai pas observé les changements de coloration décrits par les auteurs précédents. Les modifications de réaction à l'iode doivent dépendre de la proportion de glycérol par rapport à la quantité d'amidon ; j'ai en effet signalé précédemment que A. Pictet en diminuant la proportion de glycérol avait fait une observation analogue pour la fécule.

Cette étude de la modification de la coloration en fonction de la quantité de glycérol n'ayant qu'un intérêt relatif, je ne l'ai pas poursuivie dans le cas de l'amidon de maïs.

J'ai préparé un produit de dégradation de l'amidon de maïs de la manière suivante qui se rapproche de celle indiquée dans le but d'isoler l'hexahexosane : l'amidon de maïs (10 grammes) est chauffé avec 100 grammes de glycérol à 205° comme précédemment, le chauffage à 205° est prolongé pendant 30 minutes ; au bout de ce temps la solution d'amidon dans le glycérol est refroidie ; puis, en agitant, elle est versée en mince filet dans 500 cm³ d'alcool absolu.

Après dépôt du précipité dans le fond du récipient, l'excès

d'alcool est décanté ; le produit est ensuite lavé à fond au moyen d'alcool absolu pour éliminer le glycérol. Après l'avoir recueilli sur filtre, il est dissous dans le minimum d'eau possible, et la solution opalescente formée est additionnée d'alcool absolu. Après plusieurs lavages à l'alcool absolu, l'amidon de maïs dégradé par ce procédé est séché à 105° à poids constant.

L'analyse élémentaire correspond bien à une substance de formule $C^6H^{10}O^5$: 1) Subst. 0,0685 ; CO^2 0,1120 ; H^2O 0,0395 ; trouvé : C 44,6 ; H 6,4. 2) Subst. 0,0750 ; CO^2 0,1225 ; H^2O 0,0435 ; trouvé : C 44,5 ; H 6,4. Calculé pour $C^6H^{10}O^5$: C 44,4 ; H 6,2.

Les déterminations cryoscopiques sont les suivantes :

1) Subst. 0,5275 dans 20 g. H^2O , $\Delta = 0^{\circ}048$, $M = 1,022$.

2) Subst. 0,8975 dans 20 g. H^2O , $\Delta = 0^{\circ}084$, $M = 994$.

Calculé pour $(C^5H^{10}O^6)^6$: 972.

Les nombres trouvés indiquent bien que l'on se trouve en présence d'une substance dont la composition est voisine de $(C^6H^{10}O^5)^6$.

Si cette substance contient encore du glycérol et de l'alcool, les observations de E. Berner et R. Petersen seront justifiées et il sera ainsi démontré que la dégradation de l'amidon par le glycérol ne conduit pas à des hexosanes de faible poids moléculaire.

En vue de rechercher la présence de glycérol et d'alcool, j'ai utilisé le mode opératoire de E. Berner et R. Petersen : la solution employée pour la détermination cryoscopique est diluée de deux fois son volume et la moitié de la nouvelle solution est distillée ; le glycérol est recherché et dosé dans le résidu, après élimination de l'excès d'eau. Le distillat présente par rapport à l'eau pure un abaissement de température qui ne peut être imputable qu'à l'alcool.

J'ai obtenu les résultats suivants avec la solution de 0,8975 grammes de produit dans 20 grammes d'eau :

1° Présence de 0,017 d'alcool provoquant un abaissement de température de $0^{\circ}035$.

2° Présence de 0,039 gr. de glycérol provoquant un abaissement de température de $0^{\circ}040$.

L'abaissement de température correspondant à l'hexahexosane ne serait donc plus que de $0^{\circ}009$.

La dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol conduit donc à des dextrines non réductrices de grands poids moléculaires.

§ 2. — Dégradation de l'amidon sous l'action de l'acide phosphorique

Sous l'action de l'acide orthophosphorique de densité 1,71 (85 %, environ de PO^4H^3) l'amidon se gonfle, puis se dissout ; la dissolution se fait à la température du laboratoire et elle est complète au bout de 24 heures environ. Elle est très rapide en opérant de la manière suivante : l'amidon est trituré dans un mortier au moyen d'un agitateur en présence d'une petite quantité d'acide phosphorique, il se forme une pâte à laquelle on ajoute graduellement de l'acide jusqu'à ce que l'on obtienne la concentration désirée.

Pour les essais qui vont suivre, j'ai utilisé une solution de 20 grammes d'amidon naturel (féculé ou maïs) dans 100 cm³ d'acide orthophosphorique $D = 1,71$.

Pour préparer l'amidon transformé de ses solutions phosphoriques, il suffit d'ajouter de l'alcool en quantité suffisante : l'amidon précipite ; on le lave successivement à l'alcool, puis à l'éther. Après cette purification, l'amidon ne renferme pratiquement plus d'acide phosphorique.

La poudre obtenue se dissout dans l'eau en donnant une solution opalescente ; elle ne fournit pas d'empois et n'est que très faiblement oxydée par la liqueur cupro-potassique.

La solution opalescente donne avec l'iode la coloration bleue spécifique de l'empois d'amidon ; abandonnée à elle-même, elle laisse déposer au bout d'un certain temps une substance colloïdale insoluble.

L'amidon transformé par l'action de l'acide phosphorique possède donc la propriété de rétrograder comme l'empois, l'amidon soluble de Zulkowski ou l'isotrihexosane de A. Pictet.

La solution phosphorique d'amidon est parfaitement limpide et ne présente pas d'opalescence comme les empois d'amidon ou les amidons solubles dans l'eau ; elle fournit avec l'iode la coloration bleue. Chauffée au bain-marie, elle prend avec l'iode une teinte successivement violette, rouge, jaunâtre et incolore.

Pour l'étude des pouvoirs rotatoires, il n'est pas possible d'opérer avec des solutions phosphoriques trop concentrées ; celles-ci ont une teinte jaunâtre provenant d'impuretés diverses

qui accompagnent l'amidon ; cette coloration rend difficile la lecture de la déviation.

Afin d'éviter cet inconvénient, j'ai utilisé une quantité d'amidon variant entre 1 à 3 grammes pour 100 cm³ d'acide phosphorique.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques observés sont en moyenne : $(\alpha)_{578} = + 206^\circ$, $(\alpha)_{546} = + 234^\circ$ et $(\alpha)_{436} = + 380^\circ$; les valeurs données dans la littérature pour le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon dans l'eau sont comprises entre $+ 198^\circ$ à 220° pour la raie D.

On retrouve donc approximativement le même pouvoir rotatoire spécifique dans l'acide phosphorique que dans l'eau ; dans le cas de l'acide, la limpidité des solutions permet d'obtenir la dispersion rotatoire de l'amidon $\frac{(\alpha)_{436}}{(\alpha)_{546}} = 1,62$ (1).

Le pouvoir rotatoire décroît rapidement si l'on chauffe au bain-marie les solutions phosphoriques d'amidon ; dans ce cas, il y a dégradation et hydrolyse de l'amidon. A la température du laboratoire, le pouvoir rotatoire spécifique ne varie pas pratiquement au bout d'une semaine : $+ 201^\circ$ au lieu de $+ 206^\circ$. Toutefois, après un contact prolongé (environ un mois) l'acide phosphorique donne des produits réducteurs avec l'amidon.

L'ensemble de ces caractères montre que l'action de l'acide phosphorique à froid rappelle celle du glycérol à 200° , si l'on arrête cette dernière réaction comme l'indique Zulkowski. Dans ce cas, l'acide phosphorique joue un rôle de solvant provoquant une dégradation normale (2).

L'addition d'alcool aux solutions phosphoriques préalablement chauffées au bain-marie ne donne pas lieu à la production d'un précipité.

Au cours de cette étude, j'ai utilisé la fécule de pomme de terre

(1) La dispersion rotatoire $\frac{(\alpha)_{436}}{(\alpha)_{546}}$ des différents sucres et de leurs composés est à peu près constante et voisine de 1,64 ; comme certains groupements asymétriques se retrouvent d'un sucre à l'autre, la règle de superposition optique de Van't Hoff s'applique et il est possible de calculer à l'avance le pouvoir rotatoire spécifique d'un sucre (Hudson). Cette remarque, très importante au point de vue de la constitution des sucres, sera développée ultérieurement ; elle justifie l'emploi des règles d'Hudson au cas de l'amidon (Chapitre IV).

(2) On sait le rôle particulier joué par l'acide phosphorique au cours de certaines réactions biologiques intéressant les glucides.

et l'amidon de maïs ; je n'ai pas observé de différence entre les deux amidons.

Pouvoirs rotatoires spécifiques. Mesures expérimentales.

a) FÉCULE DE POMME DE TERRE. — La fécule employée renfermait 16,6 % H_2O .

1) Subst. 0,3765, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,968$, $\alpha_{578} = + 3^{\circ}1$
 $(\alpha)_{578} = + 207^{\circ}3$, $\alpha_{546} = + 3^{\circ}55$ $(\alpha)_{546} = + 233^{\circ}6$, $\alpha_{536} = + 5^{\circ}75$,
 $(\alpha)_{536} = + 378^{\circ}4$.

2) Subst. 6,276, $\nu = 250 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,974$, $\alpha_{578} = + 4^{\circ}20$,
 $(\alpha)_{578} = + 206^{\circ}$, $\alpha_{546} = + 4^{\circ}80$, $(\alpha)_{546} = + 235^{\circ}4$, $\alpha_{536} = + 7^{\circ}80$,
 $(\alpha)_{536} = + 382^{\circ}5$.

3) Subst. 0,2850, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,974$, après chauffage dans l'eau bouillante (2 minutes) $\alpha_{578} = + 2^{\circ}05$, $(\alpha)_{578} = + 176^{\circ}9$.

4) Subst. 0,4625, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,968$, après chauffage dans l'eau bouillante (6 minutes) $\alpha_{578} = + 2^{\circ}0$, $(\alpha)_{578} = + 107^{\circ}2$.

b) AMIDON DE MAÏS. L'amidon de maïs employé renfermait 11,6 % H_2O .

1) Subst. 0,2095, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,974$,

$$\alpha_{578} = + 1^{\circ}85, (\alpha)_{578} = + 205^{\circ}5.$$

2) Subst. 0,2280, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,974$,

$$\alpha_{578} = + 2^{\circ}0, (\alpha)_{578} = + 204^{\circ}1.$$

3) Subst. 0,2010, $\nu = 20 \text{ cm}^3 \text{ PO}^4\text{H}^3$, $l = 0,974$, dissous en plaçant le mélange dans un bain d'eau chauffée rapidement à l'ébullition, refroidi immédiatement, $\alpha_{578} = + 1^{\circ}75$, $(\alpha)_{578} = + 202^{\circ}3$.

§ 3. — Dégradation de l'amidon sous l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique

L'acide phosphorique se comportant souvent d'une manière anormale vis-à-vis des glucides, j'ai étudié son action sur l'amidon en présence d'anhydride acétique.

L'expérience a montré qu'il se forme des acétates analogues à ceux précédemment obtenus par action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique, quand la concentration en acide est faible.

Les proportions employées sont les suivantes : 10 grammes

d'amidon de maïs pour 60 cm³ d'anhydride acétique ; 0,5, 1 et 5 cm³ d'acide orthophosphorique de densité 1,71 (85 % environ de PO⁴H³).

L'opération se fait sensiblement dans les mêmes conditions que l'acétolyse ; l'amidon est placé dans un grand tube à essai et mélangé avec l'anhydride acétique ; après refroidissement à 0°, l'acide phosphorique est ajouté lentement en agitant avec un thermomètre. Le mélange est ensuite chauffé progressivement, en agitant continuellement, jusqu'à ébullition qui détermine la dissolution des dernières traces d'amidon.

La solution prend une teinte jaunâtre opalescente et est très visqueuse. Pour éliminer les traces d'impuretés qui accompagnent toujours l'amidon, on peut soit décanter après repos et refroidissement, soit filtrer à la trompe sur filtre Iéna de porosité G 3.

On précipite ensuite dans 500 cm³ d'eau préalablement refroidie à 0°. L'acétate formé est lavé à fond à l'eau distillée, puis recueilli sur filtre ; il est séché sous le vide en présence d'anhydride phosphorique.

L'emploi de 0,5 ou de 1 cm³ d'acide phosphorique conduit à un produit qui ne possède pas d'indice d'iode, et dont l'analyse accuse un triacétate ; une très faible partie est soluble dans l'alcool méthylique (2 %). Avec 5 cm³, on observe un indice d'iode ; une partie notable du produit (16 %) est soluble dans l'alcool méthylique. L'acétate insoluble ne possède pas d'indice d'iode et a la composition d'un triacétate.

Tous les acétates insolubles dans l'alcool méthylique ont un pouvoir rotatoire spécifique de l'ordre de $(\alpha)_{578} = + 170^\circ$.

Il y a donc eu, en augmentant la concentration en acide phosphorique, production d'acétates de dextrines les unes à pouvoir réducteur, les autres sans pouvoir réducteur et dérivant d'hexosanes.

L'action de l'acide phosphorique rappelle ainsi celle de l'acide sulfurique, mais à un degré moindre.

Il faut conclure que l'acide phosphorique ne joue pas de rôle spécial au cours de la dégradation de l'amidon ; sa présence constante dans le grain d'amidon a plutôt une influence catalytique sur la manière dont cet holoside se comporte dans les réactions biochimiques.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Acétate obtenu avec 10 grammes d'amidon de maïs, 60 cm³ d'anhydride acétique, 0,5 cm³ d'acide phosphorique.

Rendement : 98 %.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE (après lavage à l'alcool méthylique). Subst. 0,7060, $\rho = 20$ cm³ CHCl³, $l = 1,1$, $\alpha = + 6^{\circ}75$, $(\alpha)_{578} = + 174^{\circ}0$.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE (après lavage à l'alcool méthylique). Subst. 0,0645, CO² 0,1180, H²O 0,0325, trouvé C 49,8 ; H 5,6 calculé pour C⁶H⁷O⁵ (COCH³)³ C 50,0 ; H 5,5.

II. — Acétate obtenu avec 10 grammes d'amidon de maïs, 60 cm³ d'anhydride acétique, 1 cm³ PO⁴H³.

Rendement : 96 %.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE (après lavage à l'alcool méthylique). Subst. 0,5450, $\rho = 20$ cm³ CHCl³, $l = 1,1$, $\alpha = + 5^{\circ}20$, $(\alpha)_{578} = + 173^{\circ}6$.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Subst. 0,0575, CO² 0,1045, H²O 0,0280, trouvé C 49,7, H 5,4, calculé pour C⁶H⁷O⁵(COCH³)³ C 50,0, H 5,5.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ACÉTYLS. Subst. 0,7475, cm³ HONa N/1 7,85 ; COCH³ % 45,2. Calculé pour C⁶H⁷O⁵ (COCH³)³ COCH³ % 44,8.

III. — Acétate obtenu avec 10 grammes d'amidon de maïs, 60 cm³ d'anhydride acétique, 5 cm³ PO⁴H³.

a) *Acétate brut* : Rendement 96 %.

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE.

Subst. 0,6525, $\rho = 20$ cm³ CHCl³, $l = 1,1$, $\alpha = + 6^{\circ}05$,

$(\alpha)_{578} = + 168^{\circ}5$.

INDICE D'IODE. 1) Subst. 0,8100, cm³ I N/10 2,3, indice d'iode 2,8.

2) Subst. 0,7077, cm³ I N/10 1,7, indice d'iode 2,4.

FRACTIONNEMENT AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. Acétate insoluble 84 % ; acétate soluble 16 %.

b) *Acétate insoluble dans l'alcool méthylique.*

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE.

Subst. 0,5430, $\rho = 20$ cm³, CHCl³, $l = 1,1$, $\alpha = + 5^{\circ}20$,
(α)₅₇₈ = + 174°2.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Subst. 0,0626, CO² 0,1135, H²O 0,0325, trouvé C 49,5, H 5,8. Calculé pour C⁶H⁷O⁵(COCH³)³C 50,0, H 5,5.

DOSAGE DES GROUPEMENTS ACÉTYLS. Subst. 0,8275, cm³ HONa N/1 8,68, COCH³ % 45,1. Calculé pour C⁶H⁷O⁵(COCH³)³COCH³ % 44,8.

CHAPITRE IV

ESSAI SUR LA CONSTITUTION DE LA PARTIE GLUCIDIQUE DE L'AMIDON.

§ 1. — Considérations générales sur la constitution des holosides. Cas de l'amidon.

L'étude des différentes réactions chimiques ou biochimiques fournies par les polyholosides a montré que, seul, le groupement $C^6H^{10}O^5$ est mis en jeu ; pour cette raison, la formule classique attribuée à cette classe de composés s'écrit $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Par exemple, les deux réactions fondamentales de l'amidon se formulent de la manière suivante :

hydrolyse diastasique, $2(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O = nC^{12}H^{22}O^{11}$ (maltose) ;

hydrolyse acide $(C^6H^{10}O^5)^n + nH^2O = nC^6H^{12}O^6$ (glucose).

Ces deux équations sont parfaitement justifiées : on obtient le maltose ou le glucose avec des rendements voisins de la théorie en se plaçant dans certaines conditions convenables de concentration et de milieu.

Si du point de vue chimique la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$ est satisfaisante pour expliquer les réactions de dégradation ou la formation de dérivés de substitution, elle est indéterminée quant à la valeur du nombre n ; valeur qui fixerait la *grandeur moléculaire* des polyholosides.

De plus, la précision de l'analyse élémentaire ne permet pas de distinguer pour un nombre n relativement peu élevé entre la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$ donnée précédemment et la formule $(C^6H^{12}O^6)^n - (n - 1) H^2O$ ou $C^6H^{11}O^6 - (C^6H^{10}O^5)^{n-2} - C^6H^{11}O^5$.

La première de ces deux formules considère les polyholosides comme une chaîne d'éléments glucosidiques $C^6H^{10}O^5$ qui se referme

sur elle-même ; la seconde comme une chaîne ouverte dont l'un des bouts $C^6H^{11}O^5$ est nécessairement terminé par une fonction pseudo-aldéhydique qui implique un pouvoir réducteur. Celui-ci, quand il existe, est toujours très faible et peut se mesurer par le nombre de centimètres cubes d'iode décimal consommé pour oxyder un gramme de produit en milieu alcalin (indice d'iode).

De nombreuses recherches ont été effectuées en vue de déterminer la valeur du nombre n ; les procédés utilisés ont été soit des méthodes physiques, soit des méthodes chimiques.

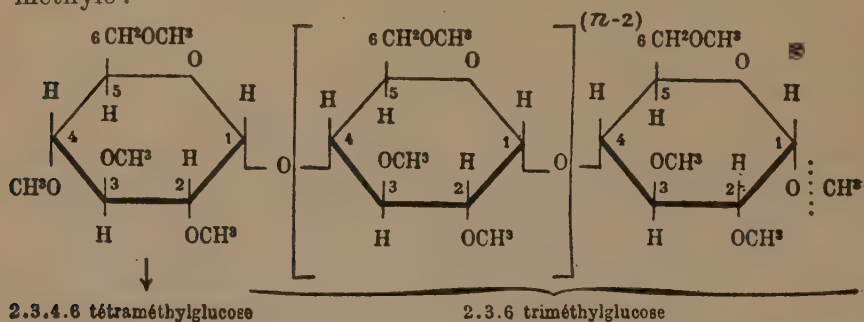
La cryoscopie se heurte à un certain nombre de difficultés qui donnent aux mesures observées une valeur très relative. En effet, les polyholosides restent comme résidus de préparation et sont, par suite, très difficiles à purifier ; quant à leurs dérivés, s'ils ne résultent pas d'une dégradation produite au cours de leur formation, aucune raison ne permet de supposer que ce sont des produits homogènes ; car des produits identiques par un grand nombre de propriétés peuvent se distinguer par des solubilités ou des viscosités différentes. Tous ces corps jouissent de propriétés adsorbantes et il est pratiquement impossible d'éliminer complètement les impuretés de faible poids moléculaire. Ainsi, par exemple, une teneur en eau de l'ordre de 1 %₀₀ suffit à faire passer un poids moléculaire vrai de 100.000 à un poids moléculaire apparent de 1.000.

Les mesures de pression osmotique donnent des valeurs de l'ordre de 100.000 ; s'il n'est pas douteux que les nombres ainsi trouvés sont élevés et indépendants des impuretés, cette méthode doit être employée avec prudence ; car la variation de pression osmotique ne croît pas, dans le cas des substances colloïdales, proportionnellement à la concentration ; toutefois, dans le cas de la nitrocellulose, il est possible de définir une grandeur moléculaire qui, à la limite pour des solutions infiniment diluées est indépendante du solvant et caractéristique de la substance étudiée (31).

Les méthodes chimiques sont au nombre de deux et se complètent mutuellement ; elles sont basées sur l'existence des bouts dans les chaînes de polyholosides. Le bout $C^6H^{11}O^5$ qui possède la fonction réductrice peut se doser exactement par la méthode d'oxydation à l'iode ; connaissant l'indice il est aisé de calculer le poids moléculaire correspondant. L'autre bout $C^6H^{11}O^6$ se déter-

mine de la façon suivante : le polyholoside (cellulose ou amidon) est méthylé complètement, le dérivé triméthylé obtenu est hydrolysé : chaque groupe $C^6H^{10}O^5$ et le groupe terminal $C^6H^{11}O^5$ du polyholoside initial donnent le triméthyl 2.3.6 glucose tandis que le groupe terminal $C^6H^{11}O^6$ fournit le tétraméthyl 2.3.4.6 glucose ; par distillation fractionnée, il est possible d'obtenir la proportion de dérivé tétraméthylé par rapport au mélange. Le taux ainsi trouvé permet de déterminer le nombre de groupements $C^6H^{10}O^5$ existant dans la molécule.

Le schéma suivant fera mieux comprendre l'hydrolyse du dérivé méthylé :



Pour que ces méthodes aient toutes leurs rigueurs et puissent s'appliquer avec sécurité, il faut que les résultats obtenus soient du même ordre, comme dans le cas de la cellulose.

Pour l'amidon, l'application de la méthode d'hydrolyse du dérivé triméthylé a été faite par E. L. Hirst, R. R. Plant et M. D. Wilkinson (32).

Ces auteurs ont trouvé environ 5 % de tétraméthyl 2.3.4.6 glucose, ce qui donne pour n une valeur comprise entre 24 et 30.

La question de savoir si l'amidon possède des bouts de chaîne serait résolue si l'autre extrémité était réductrice. Or, l'amidon ne présente aucun pouvoir réducteur, soit vis-à-vis de la liqueur cupropotassique, soit de la méthode très sensible d'oxydation par l'iode ; se basant sur ce fait expérimental, il y aurait lieu de conclure que l'amidon est une chaîne fermée correspondant à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Les deux méthodes chimiques ne concordent donc pas ; pour lever la difficulté, deux possibilités se présentent immédiatement :

1° Faire une hypothèse supplémentaire sur la nature du groupe qui devrait être réducteur, soit du point de vue chimique par l'exis-

tence d'une fonction non réductrice (carboxyle), soit sur la nature physique colloïdale de cette extrémité dont serait masqué le pouvoir réducteur (33) ; cette manière de voir n'est appuyée par aucun fait expérimental.

2° Considérer la formation du dérivé tétraméthylé comme provenant d'une réaction secondaire s'effectuant au cours de l'hydrolyse du triméthyl-amidon.

Cette dernière conception se justifie par les faits expérimentaux suivants : au cours de la distillation fractionnée des produits d'hydrolyse du triméthylamidon, il y a production de diméthyl 2.3 et de diméthyl 2.6 glucose, qui ne peuvent être prévus à partir d'une substance complètement méthylée (34).

Dans l'état actuel de nos connaissances, la formule en chaîne fermée $(C^6H^{10}O^5)^n$ est préférable pour l'amidon.

Cette hypothèse cadre avec les résultats obtenus par la dégradation de l'amidon par acétolyse ou par action du glycérol. J'ai montré précédemment que l'amidon, par une dégradation qui n'est pas trop brutale, a tendance à donner des dextrines non réductrices dans lesquelles les groupements glucosidiques se referment sur eux-mêmes. Si la dégradation est plus poussée, on aboutit à des produits réducteurs constitués par des chaînes ouvertes de groupements glucosidiques $C^6H^{10}O^5$.

Ceci est tout à fait particulier à l'amidon ; car la cellulose, qui est considérée comme une chaîne ouverte, conduit directement à des produits dont le pouvoir réducteur est d'autant plus élevé que l'action chimique a été plus énergique.

Étant donné qu'il n'est pas douteux que l'amidon possède dans sa molécule uniquement des groupements $C^6H^{10}O^5$ qui donnent, suivant le mode d'hydrolyse, le maltose ou le glucose, quelle est la nature des liaisons qui relient ces différents éléments glucosidiques ?

Deux hypothèses sont en présence :

1° L'ancienne conception d'Emil Fischer, d'après laquelle les polyholosides sont considérés comme des polymères à longues chaînes de grands poids moléculaires où les différents groupements $C^6H^{10}O^5$ sont liés par des covalences (1).

(1) C'est-à-dire des valences du type de celles qui relient les différents groupements CH^2 dans un acide organique $CH^2 - (CH^2)^n - CO^2H$.

2° Les théories d'association qui envisagent l'édifice moléculaire des polyholosides comme une agrégation de mono, di ou trihexosanes liés par des valences secondaires ou par des forces supramoléculaires ⁽¹⁾.

Les deux arguments principaux pour appuyer cette dernière vue sont :

a) Les poids moléculaires des polyholosides ou de leurs dérivés, déterminés par cryoscopie dans les solvants appropriés, conduisent à des valeurs relativement faibles.

b) L'examen des diagrammes de diffraction de rayons X permet de reconnaître un motif élémentaire de poids moléculaire relativement petit.

Dans ces dernières années, c'est l'hypothèse des longues chaînes qui est généralement admise (35).

Les raisons qui ont fait revenir aux idées d'Emil Fischer sont les suivantes :

a) L'impureté de faible poids moléculaire ayant une grande importance pour la détermination cryoscopique, comme je l'ai montré précédemment, le résultat obtenu ne correspond pas à la grandeur que l'on a voulu mesurer.

b) Les spectres de diffraction de rayons X révèlent bien un chaînon élémentaire ; mais, c'est la répétition régulière de ce chaînon qui constitue le polymère à longue chaîne.

c) Les mesures de pression osmotique fournissent des valeurs élevées de la grandeur moléculaire.

d) La dégradation chimique des polyholosides conduit à des fragments de plus en plus petits pour aboutir à des oses simples.

e) La nature des valences secondaires et celle des forces supramoléculaires n'a jamais été nettement précisée.

Il ressort de ce qui précède que l'amidon doit être envisagé comme une chaîne fermée $(C^6H^{10}O^5)^n$ dont les différents éléments glucosidiques sont liés par les valences habituelles de la chimie organique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la valeur du nombre n (dans le cas de l'amidon) ne peut être précisée : la grandeur moléculaire de ce produit naturel reste donc indéterminée.

(1) Par exemple, du type de celles qui existent dans un cristal organique entre les différentes molécules.

§ 2. — Forme α des liaisons glucidiques de la chaîne d'amidon

Chaque élément $C^6H^{10}O^5$ de la chaîne d'amidon fournit à l'hydrolyse une molécule de glucose ; comme le glucose existe sous deux formes isomères α et β , il y a lieu de rechercher quelle est la forme de glucose qui est à la base de la constitution chimique de l'amidon.

En solution, les deux formes sont instables ; le pouvoir rotatoire spécifique du glucose α décroît, tandis que celui du glucose β croît ; le pouvoir rotatoire devient constant quand les deux modifications sont en équilibre (mutarotation).

C'est pourquoi l'hydrolyse acide de l'amidon qui s'effectue par voie aqueuse ne peut fournir aucun renseignement à ce sujet. Comme l'amidon est également la source de maltose, l'étude de la constitution de ce biose ainsi que sa formation au cours de l'hydrolyse diastasique permettra de répondre à la question posée.

Une première difficulté apparaît : si les deux formes de glucose sont connues, il n'en est pas de même pour le maltose dont on connaît l'isomère β et le mélange α , β ; le maltose α n'a pas encore été isolé malgré les tentatives faites pour le préparer.

Avant de continuer l'exposé, il est nécessaire de se demander quelle est l'origine du maltose, dans le but de résoudre la question préjudicielle suivante : existe-t-il dans l'amidon, un élément susceptible de donner le maltose ; ou ce biose est-il un produit de réversion du glucose ?

La réponse à cette question doit se faire dans le sens de la préformation. En effet, le maltose se prépare par l'action de l'amylase ; au cours de cette hydrolyse, il n'a jamais été possible de mettre en évidence la formation intermédiaire de glucose.

A cet argument d'ordre biologique, s'ajoutent les différentes manières d'obtenir le maltose, ou l'un de ses dérivés, par voie chimique.

Ces réactions étant importantes, il y a lieu de les mentionner ici :

1^o l'hydrolyse acide donne à côté du glucose une faible proportion de maltose.

2^o L'action de l'eau sur l'amidon provoque une hydrolyse partielle dans laquelle il est possible de caractériser le maltose par son osazone (5).

3° L'action du bromure d'acétyle sur l'amidon donne lieu à la formation d'acétobromomaltose (17).

4° L'un des produits de l'attaque de la triméthylamylose par le bromure d'acétyle est un bromure d'un dérivé monoacétylé d'un biose hexaméthylé ; ce corps, après enlèvement du brome par le carbonate d'argent est oxydé, et, l'acide bionique formé est méthylé et estérifié ; l'octométhylbionate de méthyle obtenu donne les mêmes produits d'hydrolyse que l'octométhylmaltobionate de méthyle (36).

5° J'ai montré précédemment que l'acétolyse de l'amidon, pour certaines concentrations en acide sulfurique, fournit un octacétate de biose identique par son pouvoir rotatoire spécifique et son point de fusion à l'octacétylmatose α ; l'osazone du produit de saponification de l'acétate est identique avec la maltosazone.

L'intérêt de ces recherches est de montrer que le maltose ne se forme pas par voie exclusivement biochimique.

Le maltose est un glucoside α , car il est dédoublable par la levure ; ce fait montre que, dans la chaîne d'amidon, la moitié au moins des liaisons glucidiques est du type α .

Des expériences importantes ont été exécutées par R. Kuhn (37) sur l'action des différentes amylases ; en suivant la saccharification diastasique de l'empois par la variation du pouvoir rotatoire, il y a formation soit de maltose α , soit de maltose β , selon l'origine de la diastase. Le maltose α a été mis en évidence par son pouvoir rotatoire spécifique calculé d'après les règles d'isorotation (38) ; le pouvoir rotatoire spécifique théorique du maltose est $(\alpha)_D = + 167^\circ$ (11) ; les courbes de mutarotation indiquent $(\alpha)_D = + 158^\circ \pm 5^\circ$.

Ces expériences démontrent que, dans certaines conditions expérimentales, le maltose α est un produit intermédiaire qui se forme au cours de l'hydrolyse diastasique.

On peut conclure de cette étude que, chimiquement, il n'est pas possible de savoir si toutes les liaisons glucidiques sont du type α . Une réponse théorique est donnée en utilisant les pouvoirs rotatoires spécifiques du glucose, du maltose et de l'empois d'amidon (39).

Le maltose β peut être décomposé en deux parties dont l'une comprend tous les éléments du glucose β , et dont l'autre corres-

pond à un reste glucose $C^6H^{10}O^5$, lié dans une chaîne avec des liaisons α .

Le calcul donne pour le pouvoir rotatoire spécifique théorique de l'amidon $(\alpha)_D = + 227^\circ$ (11) ; pour cette constante, les valeurs pratiques trouvées oscillent entre $+ 198$ et $+ 220^\circ$.

La présence de liaisons β se traduirait par un abaissement notable du pouvoir rotatoire ; car, en faisant le calcul pour une chaîne de restes glucose $C^6H^{10}O^5$ unis par des liaisons β , on trouve $(\alpha)_D = + 30^\circ$ (11).

L'hypothèse d'après laquelle l'amidon est constitué par une longue chaîne de restes glucose, unis par des liaisons α , se justifie uniquement par la grande valeur des pouvoirs rotatoires spécifiques de l'empois et des dérivés de l'amidon.

§ 3. — Les modèles de W. N. Haworth.

Interprétation de certaines propriétés de l'amidon.

Il est possible de définir l'encombrement spatial des différents atomes d'une molécule chimique à l'aide des mesures faites à partir des diagrammes de diffraction de rayons X d'un certain nombre de substances minérales ou organiques.

Pour les atomes de carbone et d'oxygène, cet encombrement est comparable à une sphère dont le diamètre est voisin de $1,5 \text{ \AA}$ pour le carbone et de $1,2 \text{ \AA}$ pour l'oxygène.

A partir de ces données, il est possible de construire des modèles de glucose avec des sphères dont les diamètres sont proportionnels à ceux du carbone et de l'oxygène.

L'encombrement spatial de l'atome d'hydrogène est pratiquement négligeable par rapport à l'espace occupé par les atomes de carbone et d'oxygène.

Pour établir le modèle glucose W. N. Haworth (40) a choisi un glucose dont le pont oxydique relie les carbones 1 et 5 (cycle $<1,5>$) et appelé pour cette raison *glucopyranose*.

Les sphères qui représentent les atomes sont réunies de façon à respecter l'angle tétraédrique ($109^\circ 28'$) des valences du carbone ; ces modèles sont donc en zigzag et les sphères sont placées dans des plans différents. Dans ces conditions, il n'existe aucune tension entre les différents atomes qui constituent la molécule.

Parmi les huit possibilités qui se présentent, W. N. Haworth a choisi pour l'amidon le modèle glucopyranose-cis suivant (fig. 1) :

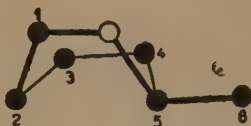


Fig. 1.

Dans ce modèle, les centres des atomes des carbones 1, 3, 4 et de l'oxygène sont situés dans un même plan, les centres des atomes des carbones 2, 5, 6 sur une droite d'un autre plan.

En prenant la forme α du glucose et en unissant les modèles glucopyranose entre l'atome d'oxygène de l'hydroxyle du carbone 1 d'un élément $C^6H^{10}O^5$ et l'atome de carbone 4 de l'élément $C^6H^{10}O^5$ suivant, il est possible de réaliser plusieurs modèles de chaîne d'amidon (¹).

L'un de ces modèles est particulièrement compact, c'est-à-dire renferme dans un espace minimum, un nombre maximum d'atomes. La projection ci-dessus (fig. 2) sur un plan donne une idée de ce modèle :

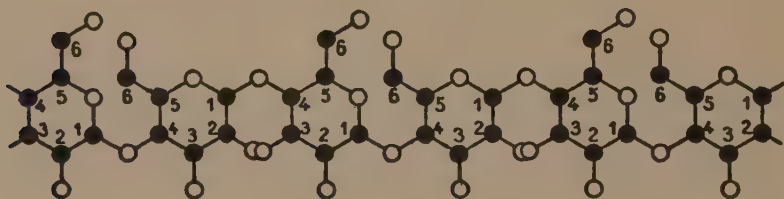


Fig. 2.

Les hydroxyles des carbones 2 et 3 de deux groupements $C^6H^{10}O^5$ voisins se superposent presque sur le dessin ; en réalité, ils sont au-dessus et au-dessous du plan moyen.

Les hydroxyles des carbones 6 sont disposés en regard l'un de l'autre et peuvent être considérés comme bloqués mutuellement par une liaison oxonium du type de celle qui joue dans les combinaisons moléculaires.

(¹) Les raisons qui ont fait prendre la liaison 1, 4 ne sont pas arbitraires, elles seront développées dans le paragraphe suivant ; ajoutons qu'il y a possibilité d'une liaison 1, 5 ; dans ce cas, le glucose doit posséder le pont oxydique entre les carbones 1 et 4 (cycle $< 1,4 >$ ou glucofuranose).

Il n'y aurait ainsi que les deux hydroxyles des carbones 2 et 3 libres par groupe $C^6H^{10}O^5$; cette conséquence de ce modèle donne une raison pour laquelle le troisième hydroxyle entre difficilement en réaction.

J'ai indiqué précédemment que l'estérification ménagée de l'amidon conduit à un mélange de di et triesters. Il est également intéressant de signaler qu'un dérivé méthylrique donnant par hydrolyse le diméthyl 2, 3 glucose peut s'obtenir par action du sulfate de méthyle en présence de soude sur l'amidon (41).

Ce fait expérimental indique que l'hydroxyle fixé au carbone 6 n'a pas réagi, comme le laisse prévoir le modèle.

Cette idée du blocage de deux fonctions hydroxyles par une liaison oxonium a déjà été appliqué par G. Champetier (42) dans le cas de la cellulose : pour un certain modèle, il n'y a qu'une fonction hydroxyle libre par élément $C^6H^{10}O^5$, cette observation permet l'interprétation des combinaisons d'addition de la cellulose.

Le modèle de W. N. Haworth indique également comment une longue chaîne d'éléments glucosidiques $C^6H^{10}O^5$ peut se refermer sur elle-même ; par rotation autour de la liaison d'oxygène (a de la fig. 13), il est possible de modifier la direction de la chaîne

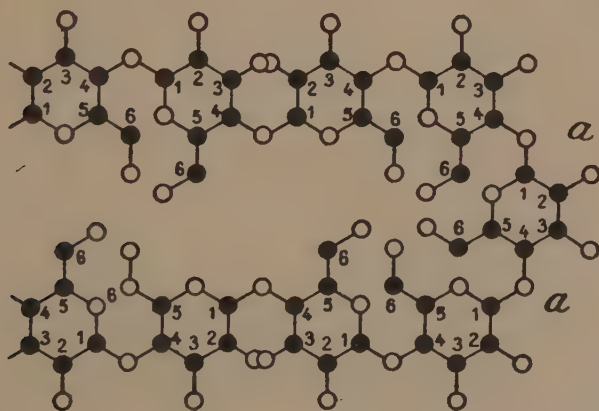


Fig. 3.

dans son propre plan, la figure 3 donne une image de cette possibilité.

Un tel modèle a beaucoup d'espace inoccupé par les atomes, l'eau pourra pénétrer facilement et provoquer le phénomène de gonflement ; il est alors aisé de considérer l'empois constitué par

en ensemble de telles chaînes formant un canevas irrégulier, structure qui entraîne la rigidité du système.

En résumé, à partir d'hypothèses simples, il est possible avec les modèles de W. N. Haworth d'avoir une représentation d'amidon qui rend compte d'un grand nombre de propriétés de cet holoside : formation de glucose, blocage d'hydroxyles, absence de pouvoir réducteur, gonflement et rigidité.

§ 4. — Insuffisance des modèles de W. N. Haworth.

Sur l'existence de groupements labiles dans la chaîne d'amidon.

Le triméthylamidon, par hydrolyse avec l'acide chlorhydrique dilué, donne à peu près exclusivement le triméthyl 2.3.6 glucose.

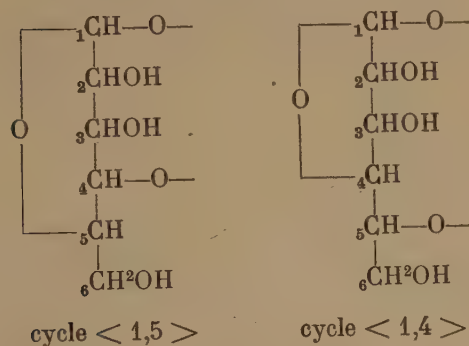
Les liaisons entre les différents éléments $C^6H^{10}O^5$ ont donc lieu par l'intermédiaire des hydroxyles des carbones 1, 4, 5 et les hydroxyles libres seront fixés aux carbones 2, 3, 6.

Comme l'amidon n'a pas de pouvoir réducteur, l'hydroxyle du carbone 1 participe nécessairement à la liaison ; par suite, il est possible d'envisager la formation de la chaîne avec des restes glucosidiques dont le pont oxydique peut être placé en position $<1,4>$ ou en position $<1,5>$; ces deux variétés de glucose sont désignées respectivement sous les noms de glucofuranose et de glucopyranose.

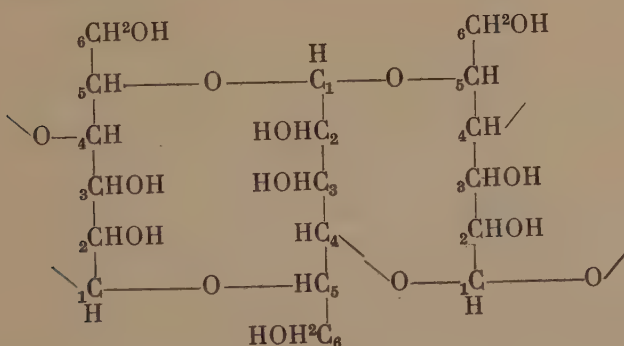
L'une des variétés est plus stable que l'autre ; W. N. Haworth admet la forme stable pour le glucopyranose, et la forme instable pour le glucofuranose.

Il n'existe aucune preuve directe relative au glucose ; ce sont les études entreprises sur les glucosides qui ont permis d'envisager ce point de vue ; en effet, les glucosides stables possèdent un glucose de cycle $<1,5>$ et s'il n'y a pas changement de cycle au cours de la formation du glucoside, le glucopyranose est bien la forme stable du glucose.

J. C. Irvine (41) envisage les deux possibilités pour représenter l'amidon et il donne les deux formules suivantes :



Un autre schéma possible est celui de A. Pictet (29) : dans ce modèle, les liaisons disponibles 1, 4, 5 d'un élément $C^6H^{10}O^5$ sont reliées directement aux liaisons correspondantes de l'élément $C^6H^{10}O^5$ voisin :



Comme l'élément glucosidique dérive d'un glucose en chaîne droite, cette formule fait considérer le maltose comme un produit de réversion du glucose, ce qui n'a pu être démontré expérimentalement.

Seules, les possibilités données par les formules de J. C. Irvine offrent des modèles de chaînes d'amidon conformes avec les propriétés de cette substance.

W. N. Haworth admet seulement l'existence d'éléments $C^6H^{10}O^5$ du type glucopyranose ; toutefois, cette hypothèse, si féconde à différents points de vue, ne peut expliquer les réactions biologiques.

J'ai indiqué, dans le Chapitre I, la formation de dextrines non réductrices par action du *Bacillus Macerans* sur l'empois d'amidon.

Ces produits se comportent au point de vue chimique comme l'amidon, ainsi que le prouvent les faits suivants :

- 1) L'hydrolyse acide donne uniquement le glucose.
- 2) L'action du bromure d'acétyle conduit à l'acétobromomaltose.
- 3) L'hydrolyse du dérivé triméthylé de la dextrine β fournit par hydrolyse le triméthyl 2, 3, 6 glucose (43).

Cependant, leur remarquable résistance à l'action de l'amyrase démontre que les dextrines de Schardinger n'ont pas la même structure que l'amidon. Seul, un changement de noyaux permet une interprétation satisfaisante de l'action du *Bacillus macerans* ; ceci est tout à fait conforme aux faits expérimentaux, puisque les liaisons disponibles en 1, 4, 5 font envisager l'existence possible de deux noyaux.

On peut alors supposer que le ferment agit par l'intermédiaire des groupements instables ; comme le rendement en acétobromomaltose est voisin de la théorie, il est tout à fait légitime de prendre comme élément instable le maltose labile (¹).

Le ferment détruirait, grâce à la présence de maltose labile, la molécule d'amidon jusqu'au maltose ; puis, les dextrines de Schardinger seraient synthétisées avec des éléments $C^6H^{10}O^5$ stables.

Cette interprétation de la résistance des dextrines de Schardinger à l'action de l'amyrase serait sans valeur si un tel fait n'avait pas déjà été observé avec les *gommobacters*.

Les *gommobacters* ont la propriété de donner des gommages à partir du saccharose ; suivant la variété de *gommobacters* employés, ces gommages fournissent à l'hydrolyse soit du glucose, soit du fructose.

On sait que dans le saccharose, le fructose est présent sous forme labile ; cette structure particulière rend compte des propriétés des *gommobacters*. En effet : le sucre interverti, le glucose ou le fructose pris isolément ne produisent pas de gommages ; l'obtention de ces substances ne peut se faire que, grâce à la présence du groupement instable.

Dans le cas de l'amidon, il n'y a actuellement aucune expérience vraiment démonstrative prouvant l'existence d'éléments labiles.

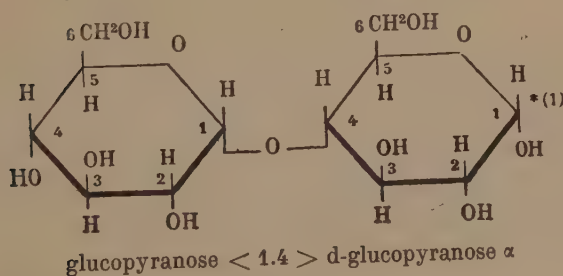
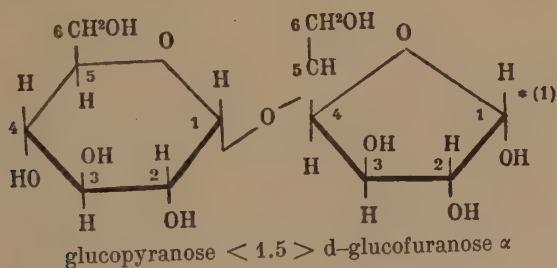
C'est l'hypothèse du changement de noyaux qui permet la meilleure interprétation de la formation de maltose α ou de mal-

(¹) Voir également à ce sujet R. Kuhn (37) et M. Schoen (2).

tose β suivant l'origine de la diastase, plutôt que l'hypothèse d'une inversion optique du même genre qu'une transposition de P. Walden (37 et 19).

L'étude de la constitution du glucose ne permet pas de choisir entre l'élément glucopyranose et l'élément glucofuranose ; seule, celle du maltose donnera de sérieuses indications.

La chimie du maltose montre que ce biose peut être un glucopyranose $\langle 1,5 \rangle$ glucofuranose ou un glucopyranose $\langle 1,4 \rangle$ glucopyranose.



Ces formules se déduisent des faits expérimentaux suivants :

1) Les produits d'hydrolyse de l'heptaméthyl-méthylmaltoside sont le tétraméthyl 2.3.4.6 glucopyranose et le triméthyl 2.3.6 glucopyranose.

2) L'hydrolyse de l'acide octométhylmaltobionique, donnant le tétraméthyl 2.3.4.6 glucopyranose et l'acide tétraméthyl 2.3.5.6 gluconique, exclut la possibilité du glucopyranose $\langle 1,5 \rangle$ glucofuranose, si aucune transformation ne s'est produite au cours de l'oxydation du maltose pour former l'acide maltobionique

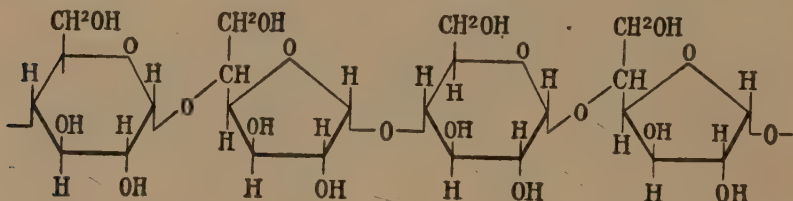
Si le glucopyranose est bien la forme stable du glucose, le glucopyranose $\langle 1,4 \rangle$ glucopyranose est la forme stable du mal-

(1) * Carbone réducteur.

Quoique non isolé, j'ai préféré écrire les formules possibles du maltose α ; celui-ci étant à la base de la constitution de l'amidon.

tose et le glucopyranose <1,5> glucofuranose, la forme instable ⁽¹⁾.

Cette formule de maltose labile peut servir de base pour écrire une longue chaîne d'amidon qui se représentera de la manière suivante :



Cette représentation cadre avec tous les faits connus de la dégradation chimique et biochimique de l'amidon.

« Nous ne pouvons pas voir les molécules, et nous sommes réduits à les imaginer. Nous en traçons donc des images dont la ressemblance avec une réalité qui nous est inaccessible nous échappe autant que cette réalité elle-même. Ces images ne peuvent être que des symboles. Elles expriment des faits qui ressortissent nécessairement aux propriétés sensibles de la molécule et à leurs rapports, les uns et les autres très nombreux.

L'idéal serait de les exprimer tous. D'où nous pouvons conclure que la valeur des images moléculaires est d'autant plus grande qu'elles expriment un plus grand nombre de propriétés et de rapports, et qu'elles peuvent en suggérer un plus grand nombre de nouveaux. Si donc des phénomènes différents et sans relations connues les uns avec les autres se satisfont des mêmes représentations, ces relations peuvent être par cela même établies sans que, dans leur énoncé, figure nécessairement l'image qui transitoirement leur a servi de lien.

Ainsi se justifie la méthode des modèles dont relèvent les formules de structure » (44).

⁽¹⁾ J'ai donné dans une publication antérieure, le nom de maltosose à cette forme de maltose (8). Des formules à peu près semblables ont été proposées pour le dextrinose (ancien isomaltose) et pour l'amylobiose. L'existence de ces produits intermédiaires n'a pu être démontrée, car leur purification conduit au maltose ou à l'un de ces dérivés. Actuellement, pour éviter toute confusion, il est préférable d'employer la nomenclature de W.-N. Haworth.

RÉSUMÉ

Les matières minérales qui accompagnent l'amidon sont des produits d'adsorption ; il n'existe aucune combinaison définie entre l'acide phosphorique et la matière amylacée.

Les produits désignés sous les noms d'*amylopectine* et d'*amylose* ne préexistent pas dans le grain d'amidon et ne peuvent pas être considérés comme des constituants de l'amidon.

L'enveloppe et l'intérieur du grain sont constitués par des substances identiques, mais de contexture différente.

L'*amylopectine* et l'*amylose théoriques* de L. Maquenne et E. Roux n'ont aucun rapport avec les produits isolés sous les mêmes noms à partir de l'empois.

Quoique l'*amylopectine* et l'amidon jouissent de certaines propriétés communes, l'*amylopectine* ne saurait être identique à la partie glucidique de l'amidon. L'*amylopectine* se forme dans les mêmes conditions que l'amidon rétrogradé ; elle résulte du vieillissement de l'empois d'amidon, vieillissement qui peut se produire rapidement par addition de substances diverses. L'*amylose* est un produit de dégradation de l'amidon.

L'*amylopectine* et l'*amylose* ne donnent pas par actions chimiques ou biochimiques, des substances dont l'édifice moléculaire est différent.

Les théories qui défendent l'hétérogénéité chimique de l'amidon ne doivent pas être retenues ; elles s'appuient sur des faits expérimentaux dont l'interprétation est inexacte. Tous les produits de dégradation de l'amidon ont des édifices moléculaires semblables et sont susceptibles de fournir des réactions identiques ; c'est à ce point de vue que l'on peut définir l'homogénéité chimique de la partie glucidique.

La dextrine appelée amidon soluble, ou amidon de Zulkowski, n'est pas une substance homogène ; elle provient d'une dégradation de l'amidon par le glycérol ; il en résulte que les travaux qui

prennent l'amidon de Zulkowski comme point de départ pour l'étude de l'amidon naturel doivent être examinés avec une certaine réserve.

La dégradation obtenue par acétolyse en faisant varier la quantité d'acide sulfurique donne lieu à la production de dextrines non réductrices avant hydrolyse. Pour une faible proportion en acide sulfurique, il y a formation presque exclusive d'acétates de dextrines non réductrices ; pour une teneur plus élevée, on observe un mélange d'acétates de dextrines réductrices et non réductrices, finalement, pour une concentration suffisante en acide, il n'y a plus que des acétates de dextrines réductrices.

La séparation des acétates est réalisé par l'alcool méthylique qui dissout les acétates de dextrines réductrices.

Les acétates de dextrines non réductrices ont la composition et les propriétés des substances décrites sous le nom de triacétates d'amidon.

L'analyse élémentaire, le dosage des groupements acétyls, l'indice d'iode et le pouvoir rotatoire spécifique des acétates de dextrines réductrices, obtenus à partir d'une concentration élevée en acide sulfurique, correspondent à l'octacétylmaltose α ; l'osazone du produit de saponification de ces acétates est identique à la maltosazone.

La dégradation de l'amidon par le glycérol ne conduit pas à des hexosanes de faibles poids moléculaires, mais à des dextrines non réductrices de grands poids moléculaires.

L'acide orthophosphorique de densité 1,71 dissout l'amidon à froid ; la dextrine obtenue par ce procédé est analogue à l'amidon de Zulkowski. A chaud, il y a dégradation et hydrolyse.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'amidon dans l'acide phosphorique sont : $(\alpha)_{578} = + 206^\circ$, $(\alpha)_{546} = + 233^\circ$ et $(\alpha)_{436} = + 380^\circ$. La dispersion rotatoire est $\alpha_{436}/\alpha_{546} = 1,62$.

L'action de l'acide phosphorique sur l'amidon en présence d'anhydride acétique est analogue à celle de l'acide sulfurique, quand la concentration de ce dernier acide est faible.

L'acide phosphorique ne joue pas de rôle spécial au cours de la dégradation de l'amidon.

Le maltose n'est pas un produit de réversion du glucose ; c'est un produit intermédiaire de l'amidon et du glucose.

La formule $(C^6H^{10}O^5)^n$ indique seulement que l'amidon est sus-

ceptible de fournir des réactions chimiques où intervient uniquement l'élément glucosidique $C^6H^{10}O^5$.

L'hypothèse d'après laquelle les éléments glucosidiques sont unis par les valences habituelles de la chimie organique est la seule, qui puisse former un ensemble cohérent dans l'étude de la constitution chimique de l'amidon.

L'hypothèse d'après laquelle les liaisons qui réunissent les groupements glucosidiques sont du type α , se justifie par la grande valeur des pouvoirs rotatoires spécifiques de l'amidon dans divers solvants.

Le modèle des chaînes d'amidon de W. N. Haworth permet de montrer le blocage de deux hydroxyles par valence oxonium et d'interpréter la difficulté à estérifier l'un des trois hydroxyles d'un élément glucosidique.

Ce modèle, où les restes glucosidiques ont un pont oxydique $<1,5>$ est insuffisant pour expliquer les propriétés des dextrines de Schardinger et la formation de maltose α ou de maltose β suivant l'origine de l'amylase. La difficulté est levée, en supposant que les restes de maltose de la chaîne sont de forme labile ; les deux groupements glucosidiques de ce maltose labile ont nécessairement l'un, un pont oxydique $<1,5>$, et l'autre, un pont oxydique $<1,4>$.

Il n'existe pas de chimie proprement dite de l'amidon, mais une chimie de sa dégradation.

INSTITUT DE BIOLOGIE PHYSICO-CHIMIQUE.
Laboratoire de Chimie générale.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. P. WALTON. — A Comprehensive Survey of Starch Chemistry. New York, 1928.
- (2) M. SCHÖEN. — *Bull. Soc. Chim. biol.*, **12** (1930), 1033.
- (3) E. DUCLAUX. — Traité de Microbiologie.
- (4) J. EFFRONT. — *Ann. Soc. Zym. pure et appliquée*, **2** (1930), 5.
- (5) W. S. REICH et A. F. DAMANSKI. — *Compt. Rend.*, **196** (1933), 1610, **197** (1933), 275. — *Soc. Biol.*, **113** (1933), 23 et 1496.
- (6) A. F. DAMANSKI. — *Soc. Biol.*, **114** (1933), 1051. Thèse de doctorat, Paris, 1934. *Ann. Chim.*, **2** (1934), 491.
- (7) R. SUTRA. — *Compt. Rend.*, **195** (1932), 1079.
- (8) R. SUTRA. — *Compt. Rend.*, **195** (1932), 1282.
- (9) R. SUTRA. — *Compt. Rend.*, **196** (1933), 1608.
- (10) R. SUTRA. — *Compt. Rend.*, **198** (1934), 1863.
- (11) R. SUTRA. — Le Problème de la Constitution de l'amidon. Les différents aspects de la question. *Actualités scientifiques et industrielles*. Paris, Hermann, 1934.
- (12) L. MAQUENNE. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, **2** (1904), 109.
- (13) L. MAQUENNE et E. ROUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, **9** (1906), 197.
- (14) M^{me} GRUZEWSKA. — *Compt. Rend.*, **146** (1908), 540.
- (15) M. SAMEC. — Koloidchemie der Stärke. Dresde, 1927.
- (16) H. PRINGSHEIM. — Bacterial degradation and constitution of starch. Walton, 35 ; *Ber. Chem. Ges.*, **57** (1924), 1581.
- (17) P. KARRER. — Polymere Kohlenhydrate. Leipzig, 1925.
- (18) R. WEIDENHAGEN et A. WOLF. — *Ztschr. Ver. deutsch Zuckerind.*, **80** (1930) 264.
- (19) H. PRINGSHEIM. — *Chim. et Ind.* (Numéro spécial, avril 1934), 996.
- (20) K. ZULKOWSKI. — *Ber. Chem. Ges.*, **13** (1880), 1395.
- (21) J. BÖSEKEN, J. C. v. d. BERG et H. KERSTJENS. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **35** (1915), 320.
- (22) F. PREGL. — *Monatshefte für Chemie*, **22** (1901), 1049.
- (23) H. PRINGSHEIM et F. EISSLER. — *Ber. Chem. Ges.*, **46** (1913), 2959.
- (24) H. PRINGSHEIM et K. WOLFSOHN. — *Ber. Chem. Ges.*, **57** (1924), 887.
- (25) E. PEISER. — *Zeit. Physiol. Chem.*, **161** (1926), 214.
- (26) H. PRINGSHEIM et P. MEYERSOHN. — *Zeit. Physiol. Chem.*, **173** (1927) 215.
- (27) H. PRINGSHEIM et J. LEIBOWITZ. — *Ber. Chem. Ges.*, **58** (1925), 2808.
- (28) H. ter MEULEN et J. ESLINGA. — Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique. Paris, Dunod, 1932.

- (29) A. PICTET. — Rapports sur les hydrates de carbone (glucides). Dixième conférence de l'*Union internationale de chimie*. Paris (1930), 33.
- (30) E. BERNER et R. PETERSEN. — *Ber. Chem. Ges.*, **65** (1932), 687.
- (31) M^{me} A. DOBRY. — *Compt. Rend.*, **199**, (1934), 289.
- (32) Miss E. L. HIRST, M. R. PLANT et miss M. D. WILKINSON. — *Journ. Chem. Soc.* (1932), 2375.
- (33) W. N. HAWORTH et E. L. HIRST. — *Transactions of the Faraday Society*, **39** (1933), 14.
- (34) J. C. IRVINE. — *Nature*, **129** (1932), 470.
- (35) H. STAUDINGER. — Rapports et Discussions relatifs à la Constitution et à la Configuration des molécules organiques. Paris, 1931, 101.
- (36) W. N. HAWORTH et E. G. V. PERCIVAL. — *Journ. Chem. Soc.* (1931), 1342.
- (37) R. KUHN. — *Lieb. Ann.*, **443** (1925), 1.
- (38) Cl. S. HUDSON. — Rapports sur les hydrates de carbone (glucides). Dixième Conférence de l'*Union internationale de Chimie*. Paris, 1930, 59.
- (39) K. H. MEYER, H. HOPFF et H. MARK. — *Ber. Chem. Ges.*, **62** (1909), 1103.
- (40) W. N. HAWORTH. — The constitution of sugars. Londres, 1929. Rapports sur les hydrates de carbone (glucides). Dixième Conférence de l'*Union internationale de Chimie*. Paris, 1930, 33.
- (41) J. C. IRVINE. — Methylation of Starch in Relation to molecular constitution. Walton, 16.
- (42) G. CHAMPETIER. — La structure de la cellulose dans ses rapports avec la constitution des sucres. *Actualités scientifiques et industrielles*. Paris, Hermann, 1933. *Ann. Chim.* **20** (1933), 5.
- (43) J. C. IRVINE, H. PRINGSHEIM, J. MACDONALD. — *Journ. Chem. Soc.*, **125** (1934), 942.
- (44) G. URBAIN. — La coordination des atomes dans la molécule. La symbolique chimique. *Actualités scientifiques et industrielles*. Paris, Hermann, 1933, 29.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — <i>Homogénéité chimique de l'amidon</i>	7
§ 1. Travaux de L. Maquenne et R. Roux. Amylopectine et amylose.....	8
§ 2. Les travaux de H. Pringsheim et l'homogénéité chimique de l'amidon	14
CHAPITRE II. — <i>Action de l'anhydride acétique sur l'amidon naturel en présence d'une proportion variable d'acide sulfurique (acétolyse)</i>	18
Résultats expérimentaux.	26
CHAPITRE III. — <i>Dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol, de l'acide phosphorique et de l'anhydride acétique en présence d'acide phos- phorique</i>	32
§ 1. Dégradation de l'amidon sous l'action du glycérol.....	32
§ 2. Dégradation de l'amidon sous l'action de l'acide phosphorique..	36
§ 3. Dégradation de l'amidon sous l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide phosphorique	38
CHAPITRE IV. — <i>Essai sur la constitution de la partie glucidique de l'ami- don</i>	42
§ 1. Considérations générales sur la constitution des holosides. Cas de l'amidon	42
§ 2. Forme α des liaisons glucidiques de la chaîne d'amidon.....	47
§ 3. Les modèles de W. N. Haworth. Interprétation de certaines pro- priétés de l'amidon.....	49
§ 4. Insuffisance des modèles de W. N. Haworth. Sur l'existence de groupements labiles	52
RÉSUMÉ.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	61

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

DISPERSION ROTATOIRE ET CONSTITUTION CHIMIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Juin 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY.

